

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**PRODUÇÃO DE MORDENITA MESOPOROSA POR SÍNTESE DIRETA
USANDO DIFERENTES DIRECIONADORES**

GLENDIA CRISTINA DA SILVA LOPES

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE MORDENITA MESOPOROSA POR SÍNTESE DIRETA
USANDO DIFERENTES DIRECIONADORES**

GLENDIA CRISTINA DA SILVA LOPES

Sob a Orientação de

Lindoal Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Agosto de 2016

660.2
L864p
T

Lopes, Glenda Cristina da Silva, 1986-
Produção de mordenita mesoporosa por
síntese direta usando diferentes
direcionadores / Glenda Cristina da Silva
Lopes. - 2016.
103 f.: il.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Bibliografia: f. 72-79.

1. Engenharia química - Teses. 2.
Mordenita - Síntese - Teses. 3. Materiais
mesoporosos - Teses. 4. Zeolitos - Teses. 5.
Catálise - Teses. I. Fernandes, Lindoval
Domiciano, 1965- II. Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

GLENDIA CRISTINA DA SILVA LOPES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __/__/____.

Lindoal Domiciano Fernandes, D. Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Fabio Bellot Noronha, D. Sc., INT

Lisiane Veiga Matos, D. Sc., DEQP/UFF

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente ao amor da minha vida, Thiago, que tanto me apoiou e me auxiliou para a realização desse mestrado. Sei o tanto que você gostaria de estar ao meu lado nesse momento, de ver todos os nossos sacrifícios e esforços recompensados. Essa vitória também é sua, Thiago, e foi em você que encontrei forças para não desistir. Dedico também à minha família que em todos os momentos esteve ao meu lado. Agradeço em especial aos meus pais, que me guiaram até aqui, que acreditaram em meu potencial e que tanto contribuíram para as minhas conquistas pessoais e profissionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, por toda paciência e força para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado por entenderem os momentos de ausência, pelo suporte e pelo amor incondicional.

Agradeço ao meu namorado Thiago, que tanto me incentivou, apoiou e esteve sempre presente, mesmo a centenas de quilômetros. Por entender os momentos de ausência e por ser o melhor companheiro e a melhor companhia. Por ser as minhas asas e os meus pés no chão. Nós fizemos tudo isso dar certo, meu amor, e não ter você ao meu lado nesse momento é devastador. Muito obrigado por ser a minha força, a minha luz, a minha escolha e a minha certeza.

Agradeço ao meu orientador Prof. D. Sc. Lindoval Domiciano Fernandes, por toda atenção, dedicação, paciência e ensinamentos. Sem a sua confiança e apoio esse mestrado não teria sido realizado.

Aos amigos que tanto deram forças e incentivaram durante toda a realização deste trabalho. Obrigado por entenderem os momentos de ausência e não desistirem de mim.

Agradeço aos amigos e colegas que a rural me deu. Vocês fizeram essa caminhada mais leve. Agradeço especialmente a todos os membros do Laboratório de Catálise da UFRRJ, por todo apoio, companheirismo e ensinamentos durante o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço também à CABOT, pela doação do negro de fumo, essencial para a realização de partes desse trabalho.

RESUMO

Lopes, Glenda Cristina da Silva. **Produção de mordenita mesoporosa por síntese direta usando diferentes direcionadores**. 2016. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2016.

No presente trabalho foi realizado o estudo da produção de mordenita mesoporosa a partir da síntese direta, em meio hidrotérmico e seco, na presença do carvão ativado, amido, carboximetilcelulose e negro de fumo como direcionadores de mesoporosidade. Para avaliar o efeito desses direcionadores, foram preparadas amostras com composição molar de 20 SiO_2 : $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $6 \text{ Na}_2\text{O}$: $600 \text{ H}_2\text{O}$, pela síntese hidrotérmica e 20 SiO_2 : $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $4 \text{ Na}_2\text{O}$, pela síntese seca, seguindo os procedimentos descritos na literatura e adicionando quantidades diferentes dos direcionadores ao gel de síntese. Como reagentes para o gel de síntese, foram utilizados hidróxido de sódio, aluminato de sódio, sílica (aerosil 200) e água deionizada. A temperatura de síntese foi de $175 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o tempo de síntese foi de 5 dias e 3 dias, para o método hidrotérmico e seco, respectivamente. Para caracterização das amostras usou-se difração de raios X (DRX), análise textural por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio e determinação da acidez por dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃). Realizou-se a avaliação catalítica das amostras através da reação de craqueamento de n-heptano a $380 \text{ }^\circ\text{C}$. Pelos difratogramas de raios X, foi observado que na maioria dos experimentos ocorreu a formação da mordenita. As propriedades texturais, especialmente o volume de mesoporos, melhoraram na maioria das amostras sintetizadas na presença do direcionador, porém, os valores obtidos foram inferiores aos definidos pela literatura para materiais mesoporosos. As amostras apresentaram apenas um pico de adsorção de amônia nos perfis de TPD-NH₃, referentes aos sítios ácidos fracos. A maioria das amostras sintetizadas na presença dos direcionadores apresentou aumento na conversão do n-heptano, sendo que as amostras obtidas por síntese em meio seco apresentaram maior conversão do que as sintetizadas em meio hidrotérmico.

Palavras-chave: Mordenita, zeólita mesoporosa, direcionador duro.

ABSTRACT

Lopes, Glenda Cristina da Silva. **Production of mesoporous mordenite by direct synthesis using different templates.** 2016. 91 p. Dissertation (Master Science in Chemical Engineering, Chemical Tecnology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2016.

In the present dissertation it was conducted the study of the mesoporous mordenite production by the direct synthesis using hydrothermal media or dry gel conversion. Activated charcoal, starch, carboxymethylcellulose and carbon black were used as mesoporosity templating. To evaluate the effect of these templates, samples were prepared with molar composition of 20 SiO₂: 1 Al₂O₃: 6 Na₂O: 600 H₂O, by hydrothermal synthesis and 20 SiO₂: 1 Al₂O₃: 4 Na₂O, by dry synthesis, following procedures described in the literature and adding different amounts of templates to the synthesis gel. As reagents for the synthesis gel assay, were utilized sodium hydroxide, sodium aluminate, silica (Aerosil 200) and deionized water. The synthesis temperature was 175 ° C, while the synthesis time was 5 days and 3 days for the hydrothermal and dry method, respectively. For characterization of the samples was used X-ray diffraction (XRD), analysis by nitrogen adsorption/desorption measurements and determination of the acidity by temperature programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD). An evaluation of the samples was carried out using the n-heptane cracking reaction at 380 ° C. By X-ray diffraction, it was observed that the majority of the experiments formatted of mordenite phase. The textural properties, particularly the volume of mesopores, improved in most samples synthesized in the presence of the template, however, the values obtained were lower than those defined in the literature for mesoporous materials. The samples showed only a peak of ammonia adsorption in NH₃-TPD profiles, related to weak acid sites. Most samples synthesized in the presence of drivers showed an increase in the conversion of n-heptane, while the samples obtained by dry gel conversion showed higher conversion than the hydrothermally synthesized.

Key Word: Mordenite, mesoporous zeolites, hard template.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	2
1 INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 A CATÁLISE	4
2.1.1 Catálise Homogênea	4
2.1.2 Catálise Heterogênea	4
2.2 ZEÓLITAS.....	5
2.2.1 Aplicações	11
2.2.2 Troca Iônica	12
2.3 MORDENITA.....	14
2.4 SÍNTESE DE UMA ZEÓLITA.....	16
2.4.1 Síntese Hidrotérmica	18
2.4.2 Síntese Seca	19
2.5 FORMAÇÃO DE MESOPOROS.....	19
2.5.1 Tratamento Pós-Síntese	21
2.5.2 Síntese Direta	21
2.6 DIRECIONADORES	22
2.6.1 Direcionadores de Estrutura	22
2.6.2 Direcionadores de Mesoporosidade	22
2.6.2.1 Carvão ativado	24
2.6.2.2 Amido.....	24
2.6.2.3 Carboximetilcelulose (CMC)	25
2.6.2.4 Negro de fumo	26
CAPÍTULO III	27
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	27
3.2 SÍNTESE DA MORDENITA.....	27
3.2.1 Síntese Hidrotérmica	28
3.2.2 Síntese Seca	29
3.3 TROCA IÔNICA	32
3.4 CALCINAÇÃO	32
3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.5.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	33
3.5.2 Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	34
3.5.3 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	37
3.6 TESTE CATALÍTICO.....	38
CAPÍTULO IV.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA	41
4.1.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	41
4.1.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	44
4.1.3 Dessorção de Amônia à Tempertura Programada (TPD-NH ₃)	46
4.1.4 Teste Catalítico	51
4.2 SÍNTESE SECA.....	56
4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	56

4.2.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	60
4.2.3 Dessorção de Amônia à Tempertura Programada (TPD-NH ₃)	62
4.2.4 Teste Catalítico	66
CAPÍTULO V	71
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
5.1 CONCLUSÕES	71
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
CAPÍTULO VI.....	72
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
7 APÊNDICES	80
APÊNDICE A	80
APÊNDICE B.....	84
APÊNDICE C	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação bi- e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas (VALDÉS <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figura 2.2 Unidades de construção secundária - o número entre parênteses é a frequência de ocorrência (BAERLOCHER <i>et al.</i> , 2007)	7
Figura 2.3 Catálise por seleção de forma (LESLEY, 1992)	9
Figura 2.4 Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas (GRECCO; RANGEL; GONZÁLES, 2013).....	13
Figura 2.5 Hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio compartilhado pelos átomos de Si e Al em uma mordenita (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).	13
Figura 2.6 Sistema de canais da mordenita (MACEDO,2003)	14
Figura 2.7 Estrutura da mordenita na direção [001] (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).....	15
Figura 2.8 Unidade de construção da mordenita (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).	15
Figura 2.9 Sistema de canais da mordenita (SIMONCIC; ARMBRUSTER, 2004)	16
Figura 2.10 Evolução da síntese (CUNDY; COX, 2005)	18
Figura 2.11 Modelo de autoclaves para a síntese hidrotérmica e seca (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014)	19
Figura 2.12 Ilustração da zeólita cristalina contendo micro- e mesoporos (DONK, 2002). ...	20
Figura 2.13 Ilustração do aumento da concentração de reagentes no interior dos cristalinos de uma zeólita pela presença de mesoporos (CHRISTENSEN <i>et al.</i> , 2007).	20
Figura 2.14 Crescimento dos cristais zeolíticos em torno das nanopartículas de carbono (adaptado de JACOBSEN <i>et al.</i> , 2000)	23
Figura 2.15 Estrutura do carvão ativado (FERNANDÉZ, 2006)	24
Figura 2.16 Estrutura do grânulo de amido (FENIMAN, 2004).	25
Figura 2.17 Estrutura dos agregados de negro de fumo constituído de partículas primárias (MARK, 2003)	26
Figura 3.1 Esquema para a formação do gel de síntese.....	28
Figura 3.2 Esquema para a formação do gel de síntese em meio seco.....	30
Figura 3.3 Autoclave especial de Teflon e aço usada para a síntese em meio seco.....	31
Figura 3.4 Rampa de aquecimento realizado em forno mufla durante a calcinação	33
Figura 3.5 Difratoograma característico da mordenita (GONÇALVES, 2012).....	34
Figura 3.6 Tipos de isotermas de adsorção (SING <i>et al.</i> , 1985).	36
Figura 3.7 Rampa de aquecimento realizada pelo TPD-NH ₃ durante o tratamento das amostras	38
Figura 3.8 Rampa de aquecimento realizada durante o tratamento das amostras para o teste catalítico.....	40
Figura 4.1 Difratoogramas das amostras obtidas por síntese hidrotermica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.	42
Figura 4.2 Difratoogramas das amostras obtidas por síntese hidrotermica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade	42
Figura 4.3 Difratoogramas das amostras obtidas por síntese hidrotermica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade	43
Figura 4.4 Difratoogramas das amostras obtidas por síntese hidrotermica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.	43

Figura 4.5 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade .	47
Figura 4.6 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.....	48
Figura 4.7 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.....	49
Figura 4.8 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade .	50
Figura 4.9 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade	52
Figura 4.10 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.	53
Figura 4.11 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade .	54
Figura 4.12 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade	55
Figura 4.13 Difrátogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.....	57
Figura 4.14 Difrátogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de amido como direcionador de mesoporosidade .	58
Figura 4.15 Difrátogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade	59
Figura 4.16 Difrátogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.	60
Figura 4.17 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade .	63
Figura 4.18 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.....	64
Figura 4.19 Distribuição de forças ácidas das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade .	65
Figura 4.20 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade	67
Figura 4.21 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade .	69
Figura 4.22 Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade	70
Figura 7.1 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado.	80
Figura 7.2 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido.....	81
Figura 7.3 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC.....	81

Figura 7.4 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo.	82
Figura 7.5 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado.	82
Figura 7.6 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC.....	83
Figura 7.7 Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo.	83
Figura 7.8 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado	84
Figura 7.9 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido	85
Figura 7.10 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC	85
Figura 7.11 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo	86
Figura 7.12 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado	86
Figura 7.13 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC	87
Figura 7.14 Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo	87
Figura 7.15 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado.....	88
Figura 7.16 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido.	89
Figura 7.17 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC.	89
Figura 7.18 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo.....	90
Figura 7.19 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado.	90
Figura 7.20 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC	91
Figura 7.21 $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Grupos estruturais das zeólitas (CLIFTON, 1987).....	8
Tabela 2.2 Relação e vantagens das principais zeólitas usadas como catalisadores (DYER, 1988).....	11
Tabela 2.3 Síntese de zeólitas em meio hidrotérmico e seco.	16
Tabela 3.1 Reagentes utilizados	27
Tabela 3.2 Descrição das amostras obtidas através de síntese hidrotérmica por 5 dias.	29
Tabela 3.3 Descrição das amostras obtidas por síntese seca com tempo de síntese de 3, 5 e 10 dias para as amostras contendo carvão ativado e de 3 dias para as outras amostras	31
Tabela 4.1 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade	45
Tabela 4.2 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.....	45
Tabela 4.3 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.....	45
Tabela 4.4 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.	46
Tabela 4.5 Acidez das amostras produzidas através da síntese hidrotérmica.....	51
Tabela 4.6 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de carvão ativado.....	52
Tabela 4.7 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de amido.	53
Tabela 4.8 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de CMC	54
Tabela 4.9 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de negro de fumo.....	55
Tabela 4.10 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade	61
Tabela 4.11 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.	62
Tabela 4.12 Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.....	62
Tabela 4.13 Acidez das amostras produzidas através da síntese seca	66
Tabela 4.14 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio seco e na presença de carvão ativado	67
Tabela 4.15 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio seco e na presença de CMC.	69
Tabela 4.15 Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio seco e na presença de negro de fumo	70

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

BET	Brunauer, Emmett e Teller;
BJH	Barret, Joyner e Halenda;
CMC	Carboximetilcelulose;
DGC	<i>Dry gel conversion</i> ;
DRX	Difracção de raios X;
HY	Zeólita Y em sua forma ácida;
H-ZSM-5	Zeólita ZSM-5 em sua forma ácida;
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ;
IZA	<i>International Zeolite Association</i> ;
MOR	Mordenita;
REY	Zeólita Y trocada com terras raras;
REX	Zeólita X trocada com terras raras;
SAC	<i>Steam-assisted conversion</i> ;
SBU	Unidades de construção secundária;
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia  temperatura programada;
VPT	<i>Vapor-phase transport</i> ;
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil -5</i> ;

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da produção de mordenita contendo micro e mesoporos através da síntese direta em meio hidrotérmico e seco, na presença de carvão ativado, amido, carboximetilcelulose (CMC) e negro de fumo como direcionadores de mesoporosidade tipo “*hard template*”.

Para que tal objetivo fosse atingido, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Síntese hidrotérmica da mordenita usando carvão ativado, amido, CMC e negro de fumo como direcionadores de mesoporosidade;
- Síntese da mordenita em meio seco usando carvão ativado, amido, CMC e negro de fumo como direcionadores de mesoporosidade;
- Caracterização das amostras obtidas por difração de raios X, adsorção/dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃);
- Avaliação catalítica das amostras usando a reação de craqueamento de n-heptano a 380 °C.

CAPITULO I

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídas por metais alcalinos ou alcalinos terrosos e baseadas em uma estrutura rígida com canais e cavidades bem definidos, com grande variedade de aplicações tecnológicas. Estas cavidades contêm cátions metálicos permutáveis e podem manter moléculas hospedeiras (RABO, 1976). Devido à sua estrutura cristalina, as zeólitas exibem distribuição de tamanho de poros limitada e uniforme, o que permite sua aplicação em processos de adsorção, como peneiras moleculares e catalisadores com diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, de produto, de reagente e de estado de transição (CORMA, 1997; ERTL et al., 2008).

Segundo Luna (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), a eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, como: possuem alta área superficial e capacidade de adsorção, terem uma estrutura que permite a criação de vários tipos de sítios ativos, possuem canais e cavidades, cujos tamanhos são compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria. O sucesso da aplicação das zeólitas como catalisadores heterogêneos pode ser atribuído à possibilidade de adaptação das suas propriedades intrínsecas, tais como, o número e a força dos sítios ácidos, a hidrofobicidade/hidrofilicidade e a estrutura dos microporos (EGEBLAD et al., 2008).

As zeólitas são componentes promissores conhecidos na catálise ácida. A transferência de massa para os sítios ativos ácidos nos microporos das zeólitas é de grande importância, uma vez que a eficiência da zeólita pode ser limitada pela presença de apenas microporos em sua estrutura (OGURA et al., 2007). A limitação difusional pode ser usada para controlar beneficemente a seletividade de um determinado produto da reação catalítica, porém, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas nos microporos das zeólitas, limita a taxa de reação, devido ao transporte mais lento dos reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e, como consequência, favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis, como a formação de coque (MAJANO et al., 2005).

Materiais contendo maiores diâmetros de poros são necessários para o craqueamento de óleos pesados e para a conversão catalítica de moléculas maiores (ERTL et al., 2008). O desenvolvimento de materiais zeolíticos contendo mesoporos agruparia a acidez e estabilidade térmica características da zeólita com a maior facilidade de difusão de produtos e reagentes, devido à presença de maior diâmetro de poros, o que melhora algumas propriedades catalíticas, como a seletividade e atividade, pela diminuição do tempo de difusão e pela exposição de maior quantidade de sítios ácidos. Dentre os diversos tipos de zeólitas existentes, a mordenita se destaca por sua elevada acidez e estabilidade térmica, sendo muito reativa em processos de hidrocraqueamento, além de apresentar grande resistência a tratamentos térmicos e químicos, devido à sua alta razão Si/Al.

A obtenção de zeólitas contendo maior diâmetro de poros pode ser realizada por dois processos: tratamento pós-síntese, que envolve a síntese da zeólita e posterior tratamento para extração preferencial de um dos seus constituintes (alumínio ou silício); ou síntese direta, que será empregada no presente trabalho, baseada na cristalização da zeólita na presença de um direcionador para a formação de mesoporos (EGEBLAD et al., 2008).

Diversos estudos já foram realizados sobre a produção de mordenita mesoporosa usando o tratamento pós-síntese, porém, poucos abordaram a obtenção desse material através

da síntese direta. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi a síntese da mordenita contendo micro e mesoporos através da síntese direta, em meio hidrotérmico e seco na presença de carvão ativado, amido, carboximetilcelulose e negro de fumo como direcionadores duros de mesoporosidade, por serem materiais de estrutura sólida e rígida, de fácil aquisição e preço acessível.

Os materiais obtidos foram caracterizados usando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), para verificar a formação da fase mordenita; análise por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, para determinar as propriedades texturais; e a técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), para determinação da acidez e distribuição de forças ácidas. Realizou-se ainda a avaliação catalítica das amostras através da reação de craqueamento de n-heptano a 380 °C.

Este documento encontra-se dividido em seis capítulos e um apêndice. No capítulo I foi apresentada esta breve introdução e contextualização sobre o assunto. No capítulo II é abordado o embasamento teórico, dissertando sobre a catálise, as zeólitas, a síntese e as características da mordenita, a síntese direta em meio hidrotérmico e seco, os direcionadores de mesoporosidade. O capítulo III aborda a preparação das amostras e os métodos utilizados na caracterização e avaliação. No capítulo IV tem-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos. No capítulo V, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros. No capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento desta dissertação.

CAPITULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A CATÁLISE

Segundo a definição dada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a catálise é um fenômeno no qual uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à reação, chamado de catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química, sem ser consumido no processo (BURWELL, 1975).

O catalisador por ser definido como um material que converte reagentes em produtos através de uma série de processos elementares, se regenerando (durante sua vida útil) à forma inicial no final da reação. Um catalisador altera a cinética da reação, mas não altera a termodinâmica (ERTL et al., 2008). A maioria dos catalisadores são sólidos ou líquidos, porém, existem catalisadores gasosos (DEUTSCHMANN; KNÖZINGER; KOCHLOEFL, 2009).

Os processos catalíticos podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos, sendo que, segundo a IUPAC, na catálise homogênea todos os reagentes e catalisadores encontram-se dispersos em uma mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea o catalisador encontra-se em uma fase diferente dos reagentes (BURWELL, 1975). Devido a catálise heterogênea ser o processo no qual o presente trabalho encontra-se inserido, o assunto será melhor discutido no tópico seguinte.

2.1.1 Catálise Homogênea

Na catálise homogênea os reagentes, produtos e catalisadores encontram-se em uma mesma fase, o que dificulta a recuperação do catalisador ao final do processo. Os catalisadores homogêneos apresentam maior taxa de dispersão que os heterogêneos, visto que, teoricamente, cada átomo pode ser cataliticamente ativo (HAGEN, 2005).

Devido à alta taxa de dispersão, os catalisadores homogêneos apresentam alta atividade por unidade de massa e a maior mobilidade das moléculas na mistura de reação resulta em mais colisões entre as moléculas. Reações realizadas na presença de catalisadores homogêneos são controladas principalmente pela cinética e menos pelo transporte de massa, devido à difusão dos reagentes para o catalisador ocorrer rapidamente (HAGEN, 2005).

2.1.2 Catálise Heterogênea

A principal vantagem dos catalisadores heterogêneos é que esses são materiais sólidos, sendo fácil separar-los dos reagentes gasosos e/ou líquidos e dos produtos da reação catalítica. A base dos catalisadores heterogêneos são os sítios ativos presentes na superfície do sólido (ERTL et al., 2008), local onde ocorrerá a reação. O mecanismo de reação ainda não é completamente conhecido (HAGEN, 2005).

Catalisadores heterogêneos típicos são sólidos inorgânicos, como os metais, óxidos, sulfetos e sais metálicos, e podem também ser materiais orgânicos, como os hidroperóxidos, trocadores iônicos e as enzimas (DEUTSCHMANN; KNÖZINGER; KOCHLOEFL, 2009).

As etapas de uma reação catalítica heterogênea são (ERTL et al., 2008):

- Difusão dos reagentes através da superfície do catalisador;
- Difusão intrapartícula dos reagentes nos poros do catalisador para os sítios ativos;
- Adsorção dos reagentes nos sítios ativos;
- Reações na superfície envolvendo a formação ou conversão de vários intermediários adsorvidos, possivelmente envolvendo etapas de difusão na superfície;
- Dessorção dos produtos dos sítios catalíticos;
- Difusão intrapartícula dos produtos através dos poros do catalisador;
- Difusão dos produtos para fora da superfície do catalisador.

As características desejáveis para um catalisador heterogêneo são (ERTL et al., 2008):

- Exibir boa seletividade para a formação dos produtos desejáveis e produção mínima dos produtos indesejáveis;
- Attingir taxa de reação adequada nas condições de reação;
- Ser estável nas condições de reação durante longo período, ou, quando desativado em curto período, ser passível à regeneração através de tratamentos;
- Apresentar boa acessibilidade aos sítios ativos pelos reagentes e produtos;
- Apresentar grande quantidade de sítios ativos por área.

2.2 ZEÓLITAS

As zeólitas são materiais ou substâncias que podem ser encontradas na natureza e a estilbita foi a primeira zeólita descoberta, em 1756 pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Cronstedt observou que ao aquecer esse material ocorria a liberação de vapor de água e o nomeou de zeólita, que tem origem do grego “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedra que ferve” (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008).

A cristalização de zeólitas naturais envolve escalas geológicas de tempo e ocorre em cavidades vulcânicas ou em rochas metamórficas, na presença de solução mineralizante. As zeólitas naturais podem também ser formadas a partir de alterações em vidros vulcânicos e sedimentos de rochas marinhas. Grandes depósitos de zeólitas naturais estão presentes nos oceanos (ERTL et al., 2008) e sua ocorrência na natureza é em escala suficiente para serem consideradas como um recurso mineral viável.

As zeólitas naturais apresentam impurezas que são difíceis de serem retiradas. Além disso, a composição química das zeólitas extraídas pode variar significativamente em um mesmo depósito e de um depósito para outro, o que dificulta a obtenção de zeólitas com a mesma composição. Por esses motivos, as zeólitas sintéticas são preferidas em aplicações industriais, pois apresentam maior uniformidade de composição, pureza elevada e possibilidade de modelar as suas propriedades (BRAGA; MORGON, 2007; ERTL et al., 2008). Atualmente, são conhecidas mais de 206 estruturas zeolíticas, compreendendo zeólitas naturais e sintéticas (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

Entre 1930 e 1940, Barrer e seus colaboradores replicaram o processo de cristalização da zeólita natural sob condições de temperatura e alcalinidade severas, e foram capazes de produzir a primeira zeólita sintética em tempos de reação que variaram de horas a dias (ERTL

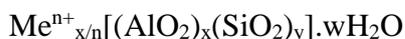
et al., 2008). Seguindo o pioneirismo de Barrer (BARRER, 1982) e Milton (MILTON, 1989), vários outros tipos de zeólitas foram sintetizados.

Devido à grande variedade de zeólitas com as mais diferentes composições, elas podem ser usadas como catalisadores ácidos, básicos, ácido-básicos, redox ou bifuncionais. Porém, na maioria das aplicações, as zeólitas são usadas como catalisadores ácidos ou bifuncionais (GUINET; RIBEIRO; VALE, 2004).

As zeólitas são sólidos cristalinos constituídos por uma estrutura de rede tridimensional e regular formada por tetraedros (TO₄) interconectados, com canais e cavidades bem definidos. As zeólitas contêm cavidades com tamanhos moleculares, as quais podem hospedar cátions de compensação, água, sais e outras moléculas (WEITKAMP; PUPPE, 1999). Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo [SiO₄] ou [AlO₄]⁻ que se ligam através do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades de construção secundária (SBU) (BRAGA; MORGON, 2007). As diferentes maneiras pelas quais as unidades secundárias de construção se ligam para formar a estrutura tridimensional, são as responsáveis pela diversidade e complexidade dos materiais zeolíticos.

A estrutura da zeólita possui cargas negativas, que são geradas pela substituição de átomos de silício da rede por átomos de alumínio. Essas cargas são compensadas por íons positivos chamados de cátions de compensação (WRIGHT; LOZINSKA, 2011), que são capazes de se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions, sendo o K⁺, Na⁺ e Ca²⁺ os cátions normalmente encontrados. A substituição dos cátions e a remoção de moléculas de água não alteram a estrutura básica das zeólitas (LUZ, 1995).

A fórmula estrutural das zeólitas, expressa pela cela unitária cristalográfica, é (BRAGA; MORGON, 2007):



Onde: n = carga do cátion passível de troca;

Meⁿ⁺ = cátion metálico (geralmente metal alcalino ou alcalino terroso);

w = número de moléculas de água;

x+y = número de tetraedros de SiO₄ e AlO₄⁻ por cela unitária.

O silício pode ser considerado o elemento principal para a estrutura cristalina de uma zeólita e o alumínio é o elemento que o substitui mais facilmente (WEITKAMP; PUPPE, 1999). A razão Si/Al pode variar de 1 até infinito, onde é a forma contendo apenas silício (SiO₂ polimórfico). O limite de Si/Al = 1 surge devido ao arranjo de tetraedros adjacentes de [AlO₄]⁻ não serem favoráveis, devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Segundo a regra de Loewenstein, há uma alternância entre os átomos de Al e Si nos sítios tetraédricos, ou seja, dois átomos de Al não são adjacentes e não existe ligação Al-O-Al (LUZ, 1995). As estruturas constituídas exclusivamente por Si e O são neutras, visto que cada átomo de O é compartilhado por dois tetraedros. Com o aumento da relação Si/Al, a zeólita se torna mais hidrofóbica, e quando essa relação tende a infinito, esse material fica completamente sem água adsorvida (KERR, 1989). Na Figura 2.1 encontra-se a representação bi- e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.

A classificação das zeólitas em grupos distribuídos de acordo com as unidades de construção secundária (*Secondary Building Units*, SBU), são derivações do trabalho desenvolvido por Breck (BRECK, 1974). Todas as estruturas conhecidas das zeólitas são

descritas em SBU, como mostrado na Figura 2.2, onde estão representados os aluminossilicatos sem os cátions de compensação ou água adsorvida.

As SBU's são estruturas obtidas a partir das ligações dos tetraedros, que são as unidades primárias, gerando anéis, cadeias e estruturas tridimensionais (SHINZATO, 2007). Diferentes combinações das SBU's permitem a construção de unidades mais complexas. Várias combinações são possíveis, envolvendo cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros (BRAGA; MORGON, 2007).

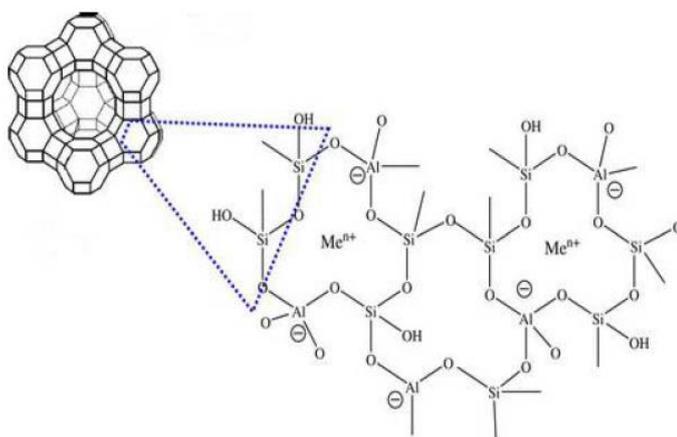


Figura 2.1: Representação bi- e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas. Fonte: adaptado de VALDÉS; PEREZ-CORDOVES; DIA-GARCIA, 2006.

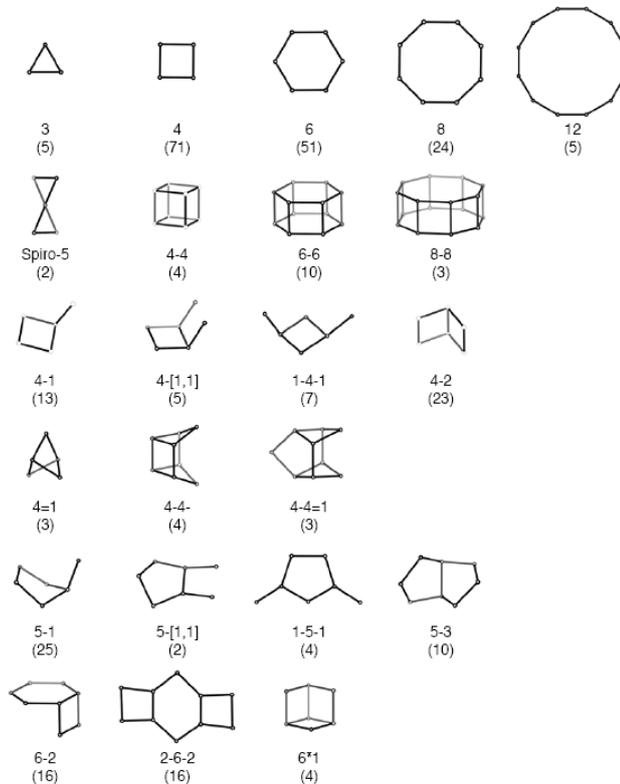


Figura 2.2: Unidades de construção secundária – o número entre parênteses é a frequência de ocorrência. Fonte: BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007.

Baseado na topologia da estrutura, Breck classificou as zeólitas em sete grupos (CLIFTON, 1987), como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Grupos estruturais das zeólitas. Fonte: LUZ, 1995.

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, philipsita
2	anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, offretita
3	anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	complexa 4 – 1 T ₅ O ₁₀	natrolita, thomsonita
6	complexa 5 – 1 T ₈ O ₁₆	mordenita, epistilbita
7	complexa 4 – 4 – 1 T ₁₀ O ₂₀	heulandita, estilbita

A Associação Internacional de Zeolitas (IZA, do inglês *International Zeolite Association*) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras maiúsculas, baseado somente na estrutura dos materiais, independente da composição química (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007). As zeólitas também são divididas em três classes: com baixa razão Si/Al (<5), com média razão Si/Al (5 a 10), e alta razão Si/Al (>10) (WEITKAMP; PUPPE, 1999). A razão Si/Al é uma propriedade importante, visto que afeta a densidade da carga negativa na rede cristalina, e, conseqüentemente, a densidade e a força dos sítios ácidos.

Na estrutura das zeólitas, o tamanho da abertura dos poros depende do número de átomos de oxigênio presentes, o que permite que esses materiais também sejam classificados em relação ao tamanho de seus poros (SHINZATO, 2007). O acesso aos espaços intracristalinos das zeólitas ocorre através dos anéis, formados pelas ligações entre silício, alumínio e oxigênio. Em zeólitas contendo anéis largos, íons e outras moléculas podem entrar nesses espaços intracristalinos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa (RABO, 1976), o que a torna altamente eficiente em processos de adsorção. Os microporos devem ser acessíveis e a rede cristalina deve ser estável o suficiente para permitir a transferência de massa entre o interior e o exterior do cristal (WEITKAMP; PUPPE, 1999).

Materiais porosos são originalmente definidos em termos das suas propriedades de adsorção e são classificados de acordo com o tamanho de poros (ERTL et al., 2008). As zeólitas são materiais microporosos, de acordo com a classificação de materiais por tamanho de poro segundo a IUPAC, e seus microporos variam de: pequenos (< 4 Å), médios (4 – 6 Å), grandes (6 – 8 Å) a super grandes (8 – 20 Å) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

O sistema de poros pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar o quão susceptível é uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas de reagente no interior de uma zeólita contendo canais tridimensionais é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

O volume interno de uma zeólita consiste de canais e cavidades interconectados, com uma, duas ou três dimensões. O tamanho de poro pode variar de 0,2 a 0,8 nm e o volume de 0,10 a 0,35 cm³/g (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

As zeólitas apresentam três tipos de seletividade de forma (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; ROZANSKA; VAN SANTEN, 2004):

- Seletividade dos reagentes – somente moléculas com dimensões menores que o tamanho crítico podem entrar nos poros e alcançar os canais onde as reações ocorrem, como mostrado na Figura 2.3 a.
- Seletividade dos produtos – somente produtos menores que certas dimensões podem deixar os sítios ativos e difundir através dos canais, como mostrado na Figura 2.3 b.
- Seletividade do estado de transição – certas reações são evitadas, visto que o estado de transição requer espaço maior do que o disponível na cavidade da zeólita, como mostrado na Figura 2.3 c.

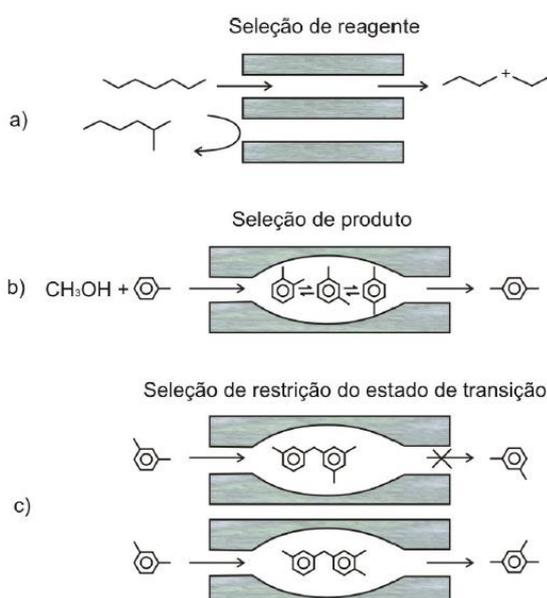


Figura 2.3: Catálise por seleção de forma. (a) seleção de reagente (b) seleção de produto (c) seleção de estado de transição. Fonte: adaptado de SMART; MOORE, 2005.

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas principalmente à suas superfícies ativas, ao sistema interno de passagem e vazios, ao tamanho das cavidades internas e à propriedade de troca catiônica (LUZ, 1995). As zeólitas tendem a aumentar a força ácida com o aumento da razão Si/Al (AUGUSTINE, 1995).

As zeólitas podem apresentar diferentes tipos de sítios cataliticamente ativos, como os sítios ácidos de Brønsted e os sítios ácidos de Lewis (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Pela definição da acidez de Brønsted, o sólido deve ser capaz de doar (ou ao menos transferir parcialmente) um próton, que se associa à superfície do ânion. Na acidez de Lewis, o sólido deve ser capaz de aceitar um par de elétrons, formando assim uma ligação coordenada com a base de Lewis (CORMA, 1995).

A força ácida dos sítios de Brønsted depende, também, de seu ambiente, ou seja, depende da composição química e da estrutura da zeólita. Isso indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos em relação aos amorfos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance das zeólitas. Além disso, o melhor modo de distinguir

grupos hidroxila de forças ácidas diferentes é usando a energia de suas dissociações heterolíticas (MACEDO, 2007).

Os sítios ácidos de Lewis estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina, formadas por extração do alumínio da rede, ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted (MACEDO, 2007). Dessa forma, os sítios de Lewis estão associados à alumina fora da rede cristalina, mas podem ser formados, também, por defeitos na estrutura, que geram elementos receptores de um par de elétrons (SCHERER, 2009).

Vários estudos, abordando importantes processos de refino do petróleo e da petroquímica conduzidos por catalisadores zeolíticos, mostram que os sítios ácidos de Brønsted (centros de acidez protônica) são altamente ativos nessas reações. Quando os sítios de Lewis estão presentes, promovem um aumento da força ácida dos centros protônicos (GUISNET; RIBEIRO, 2004), melhorando a atividade do material.

As zeólitas, devido à sua estrutura, apresentam propriedades de grande importância para os processos industriais, como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores; e propriedades catalíticas (LUZ, 1995).

A utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos apresenta vantagens em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos, como a presença da acidez em seu interior, o que permite ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Também, um derramamento de uma carga de zeólitas em uma rodovia traria consequências inócuas comparado a um acidente equivalente com ácido sulfúrico. Além disso, alguns tipos de zeólitas possuem acidez 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (THOMAS, 1992).

Um dos problemas mais frequentes em sistemas que atuam como catalisadores ácidos, em especial os que operam em altas temperaturas, é a formação de resíduos carbonáceos, denominados coque. O coque formado deposita-se na superfície interna e externa dos catalisadores, impedindo o acesso aos sítios ativos e causando a desativação do material (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). O coque é, em geral, a principal causa da desativação das zeólitas, podendo envenenar os sítios ativos ou bloquear o seu acesso (GUISNET; MAGNOUX, 1994).

Se uma zeólita pode, em princípio, transformar um dado reagente em produto com uma velocidade de reação superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos em seus poros, então a velocidade de reação global será limitada pela taxa de difusão (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Devido a essa limitação, tem-se desenvolvido diversos estudos com o objetivo de produzir zeólitas com maior dimensão de poros, logo apresentando maior taxa de difusão, visto que a presença de mesoporos na zeólita pode aumentar a transferência de massa e reduzir o tempo de residência das moléculas nos microporos, além de aumentar a atividade catalítica e a vida útil da zeólita (WANG et al., 2013).

Estudos anteriores mostraram que para diminuir as limitações difusionais, as zeólitas com tamanho de poros hierárquicos devem apresentar as seguintes características (WANG et al., 2013):

- Estrutura microporosa altamente cristalina, para manter a seletividade de forma e a estabilidade hidrotérmica;
- Estruturas microporosas interconectadas e acessíveis, para aumentar o transporte de massa;

- Acidez controlável.

2.2.1 Aplicações

O uso das zeólitas como catalisadores nos processos petroquímicos começou no início da década de 60. Inicialmente, as zeólitas naturais foram empregadas como catalisadores no craqueamento do petróleo para obter gasolina, diesel, querosene de aviação e óleo de aquecimento. Atualmente, os processos petroquímicos usam as zeólitas e suas diversas formas modificadas (JEWUR, 1985).

Antigamente, as zeólitas naturais eram empregadas na fabricação de cimento e concreto. Atualmente, as principais áreas de aplicação das zeólitas naturais são: agricultura; tratamento de água, de efluentes industriais e de licores radioativos; purificação e separação industrial de gases; controle de odores; nutrição animal; como carga na indústria de papel; e troca catiônica (detergentes) (VACLAVIK, 2010).

Já as zeólitas sintéticas são intensamente utilizadas em processos catalíticos, assumindo uma das posições de catalisadores mais importantes na indústria química, sendo aplicada industrialmente em processos de: craqueamento de petróleo; hidrocrackeamento; hidroisomerização; alquilação; isomerização; polimerização; síntese orgânica; química inorgânica; e na química fina (LUZ, 1995). Em processos de craqueamento e isomerização, são necessários catalisadores com componentes ácidos, enquanto a hidrogenação requer catalisadores contendo metais nobres (ERTL et al., 2008).

As principais zeólitas usadas como catalisadores, suas funções e vantagens estão descritas na Tabela 2.2 (DYER, 1988).

Tabela 2.2: Relação e vantagens das principais zeólitas usadas como catalisadores. Fonte: DYER, 1988.

Processo	Catalisador	Vantagem da zeólita
Craqueamento catalítico	REY, REX, HY	Seletividade e altas taxas de conversão
Hidrocrackeamento	X, Y, Mordenita, H-ZSM-5	Altas taxas de conversão
Hidroisomerização	Pt-Mordenita	Converte baixa alimentação de octano, pentano e hexano em alto rendimento
Desparafinação	Pt-Mordenita, ZSM-5	Melhora pontos nobres
Alquilação de benzeno	ZSM-5	Produção de etilbenzeno e estireno com baixa produção de co-produtos
Conversão do metanol para gasolina	ZSM-5	Alta produção de gasolina com alta taxa de octano
Redução NOx	H-Mordenita	Limpeza de efluentes

2.2.2 Troca Iônica

A troca iônica corresponde à troca do cátion de compensação de uma matriz adsorvente apresentando carga elétrica por outro cátion presente em uma solução. A troca iônica concede propriedades ácidas às zeólitas, o que é importante do ponto de vista de aplicação, visto que muitas das reações com hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos são catalisados por zeólitas ácidas.

A capacidade de troca iônica de uma zeólita é uma função da relação Si/Al presente na estrutura, sendo que quanto menor a razão molar (maior o teor de alumínio), maior a disponibilidade de cátions para a troca. O diâmetro dos poros e o tamanho do cátion a ser trocado também influenciam na capacidade de troca (LUZ, 1995), uma vez que zeólitas com aberturas pequenas de poros não trocam cátions maiores que as mesmas. Como a geração dos sítios ácidos está relacionada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição de ânions de cargas diferentes, quanto maior o número de átomos de alumínio, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A força ácida depende, também, do ângulo da ligação (T-O-T), sendo que quanto maior for a angulação, mais ácidos são os centros. A mordenita protonada (H-MOR), por exemplo, apresenta ângulo de ligação elevado, variando de 143 a 180°, o que explica o fato de ser mais ativa para algumas reações, como a isomerização de alcanos leves (GUINET; RIBEIRO, 2004).

Basicamente, para ocorrer a troca iônica usa-se uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse. O processo pode ser facilitado com o aumento da temperatura e agitação (BRAGA; MORGON, 2007). A troca pode ser influenciada pela(o) (FERNANDES, 2006):

- Natureza, tamanho e carga do cátion;
- Estrutura cristalina e relação Si/Al presentes na zeólita;
- Temperatura e pH da solução;
- Concentração de cátions na solução;
- Tratamento intermediário (ativação).

As propriedades ácidas são geradas pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (compartilhado pelos átomos de silício e alumínio), gerando grupos hidroxilas ligados em ponte (sítios ácidos de Brønsted), como mostrado na Figura 2.4. O aquecimento a altas temperaturas leva à formação dos sítios ácidos de Lewis, com a saída de água (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Quando o cátion Na^+ é submetido à troca iônica com NH_4^+ e a zeólita obtida é aquecida, ocorre a dessorção de amônia. O próton que permanece na estrutura se liga ao átomo de oxigênio compartilhado pelos átomos de Si e Al, como mostrado na Figura 2.5, concedendo propriedades ácidas à zeólita (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Para a incorporação e/ou adequação das espécies ácidas de Lewis ou de Brønsted, existem uma série de estratégias de síntese que podem ser desenvolvidas, como impregnação, deposição, precipitação, calcinação, dentre outras (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

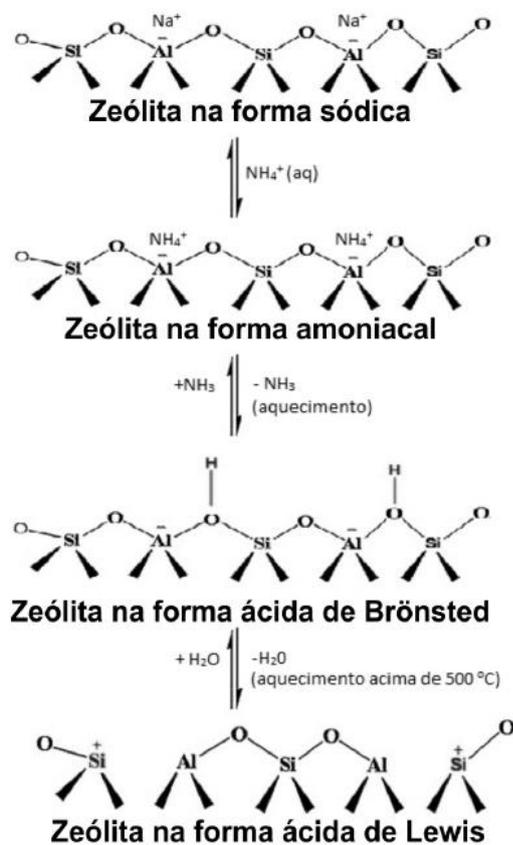


Figura 2.4: Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas. Fonte: GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013.

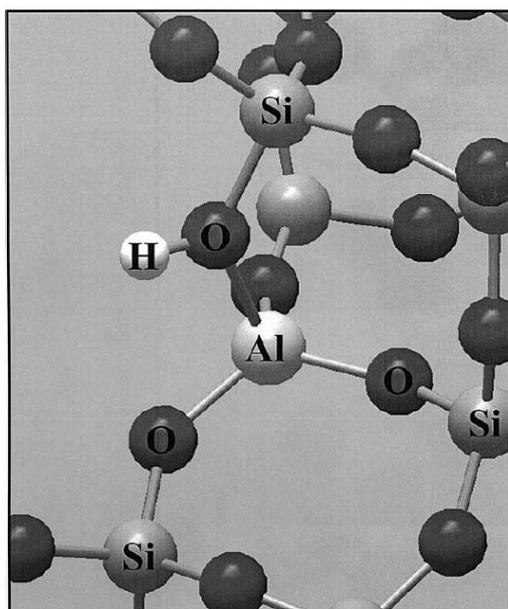


Figura 2.5: Hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio compartilhado pelos átomos de Si e Al em uma mordenita. Fonte: AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003.

2.3 MORDENITA

Membro da família das zeólitas com poros largos, a mordenita é constituída por dois sistemas de canais de abertura elíptica bidimensional que se interconectam através da combinação de anéis de cinco tetraedros, Figura 2.6 a, com 12 membros (átomos de oxigênio) de 0,65 x 0,70 nm, interconectados por anéis de quatro tetraedros, Figura 2.6 b, com 8 membros de 0,34x0,48 nm (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007). Os arranjos se repetem até formarem cadeias, Figura 2.6 c, que se unem para formar lâminas características da zeólita com quatro diferentes tipos de tetraedros cristalograficamente não equivalentes, T1, T2, T3 e T4, como apresentado na Figura 2.6 d.

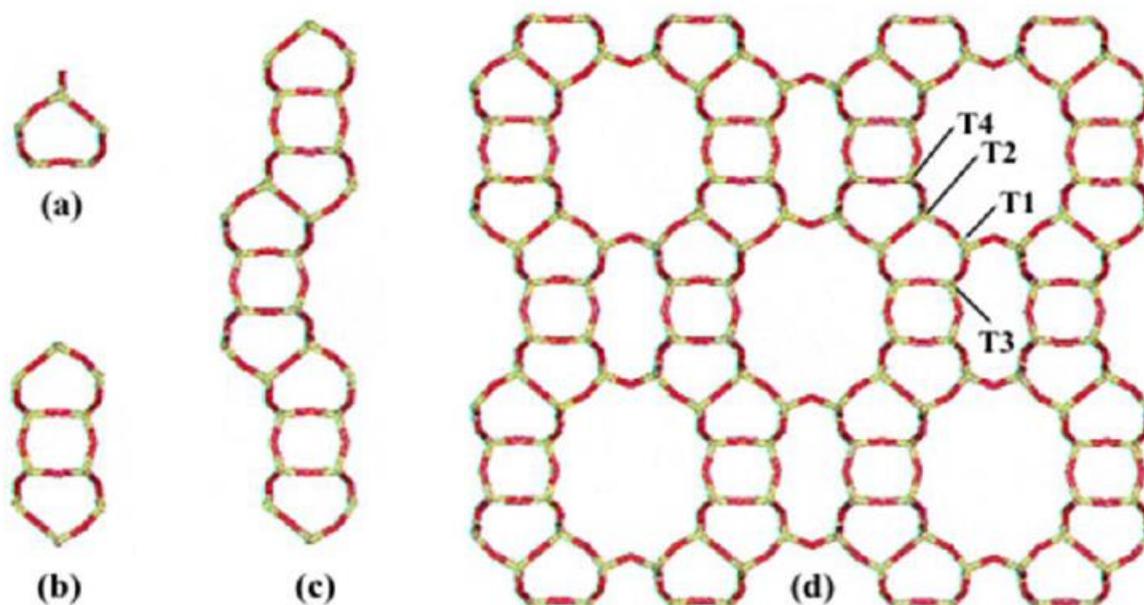


Figura 2.6: Sistema de canais da mordenita. Fonte: adaptado de MACEDO, 2003.

A mordenita pertence ao grupo espacial C_{mcm} , com sistema cristalográfico ortorrômbico, SBU 5-1 e com dimensões de cela unitária igual a: $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$ e $c = 7,5 \text{ \AA}$ (SHIOKAWA; ITO; ITABASHI, 1989). Na direção [001] encontram-se os canais retos com poros de 12 átomos de oxigênio (dimensões $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$) e 8 átomos de oxigênio (dimensões $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$). Na direção [010] podem ser identificados canais com poros de 8 átomos de oxigênio (dimensões $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$) (BRAGA; MORGON, 2007). Na Figura 2.7 está representada a estrutura da mordenita na direção [001] e na Figura 2.8 tem-se a unidade de construção da mordenita. Na Figura 2.9 pode ser observado o sistema de poros da mordenita, com os canais de 8 e 12 átomos interconectados.

Devido a entrada dos canais de 8 membros ser muito pequena para a maioria das moléculas, a mordenita é geralmente considerada constituída por sistema de poros unidimensionais (LEI; CARVILL; SACHTLER, 1996). O transporte de moléculas em apenas uma direção implica em um processo de difusão mais lento, quando comparado com transporte bi e tridimensional. O transporte é ainda mais afetado quando as moléculas possuem tamanhos aproximados ao diâmetro do poro, pois nesse caso as moléculas são forçadas a se moverem em um único sentido, devido à restrição estérica (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Em consequência do seu sistema de poro unidimensional, a

mordenita é particularmente susceptível à desativação devido ao bloqueio dos seus canais pela deposição de coque formado durante a reação (GUINET; MAGNOUX, 1989). Dessa forma, a mordenita apresenta como desvantagem o tamanho limitado dos seus canais e a falta de interconectividade.

A composição ideal para a mordenita é: $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, e apresenta superfície interna em torno de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (LUZ, 1995) e sua razão Si/Al é relativamente alta, com valores entre 5 e 20. Essa característica concede à mordenita uma grande resistência a tratamentos térmicos e químicos (BRAGA; MORGON, 2007).

A mordenita tem sido empregada na catálise de diversas reações, devido à sua elevada acidez e estabilidade térmica. Dentre elas, podem ser citadas a reforma catalítica, o hidrocrackeamento, a hidroisomerização e a alquilação (LU; OUMI; SANO, 2006). Pode ser aplicada também como peneira molecular em processo de separação por adsorção de misturas gasosas ou líquidas (CHUMBHALE; CHANDWADKAR; RAO, 1992). Recentemente, vem se desenvolvendo o uso da mordenita como matrizes para o crescimento de *clusters* semicondutores. As propriedades óticas foram recentemente medidas e demonstraram um comportamento ótico não linear, que pode ser tecnologicamente útil no futuro (BRAGA; MORGON, 2007).

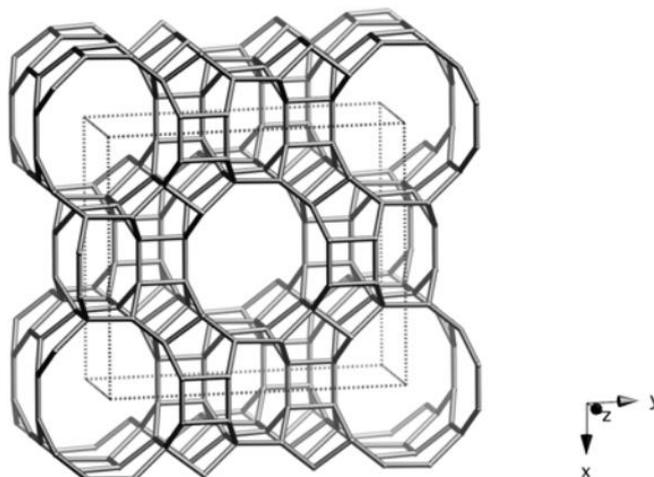


Figura 2.7: Estrutura da mordenita na direção [001]. Fonte: BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007.



Figura 2.8: Unidade de construção da mordenita. Fonte: BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007.

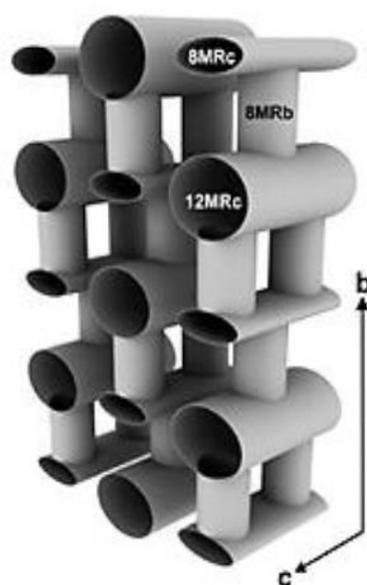


Figura 2.9: Sistema de canais da mordenita. Fonte: adaptado de SIMONCIC; ARMBRUSTER, 2004.

2.4 SÍNTESE DE ZEÓLITA

A compreensão dos processos de síntese de zeólitas permite aprimorar, desenvolver e controlar melhor o tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas cujas sínteses são complexas e de alto custo. As sínteses são consideradas bem sucedidas quando é observada a formação de uma única fase de zeólita cristalina pura (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). As técnicas de síntese direta hidrotérmica e seca foram aplicadas no presente trabalho e os materiais necessários para a formação do gel de síntese de zeólitas estão descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Síntese de zeólita em meio hidrotérmico e seco.

	Síntese Hidrotérmica	Síntese Seca
Fonte de alumínio	Sim	Sim
Fonte de silício	Sim	Sim
Agente mineralizante	Sim	Sim
Direcionador de estrutura e/ou mesoporosidade	Opcional	Opcional
Secagem do gel	Não	Sim

A composição da mistura reacional não é um parâmetro independente para a síntese da zeólita. A composição molar deve ser considerada o fator determinante no resultando da cristalização, uma vez que cada zeólita possui uma composição específica, cujas proporções podem variar muito ou serem extremamente restritas (ERTL et al., 2008).

A maioria das sínteses de uma zeólita usa aluminato de um metal para prover o alumínio da mistura reacional. Como fonte de silício, os mais usados são os silicatos solúveis e seus hidratos. A maioria das zeólitas são sintetizadas sob condições alcalinas, com o pH, geralmente entre 9 e 13. O íon hidróxido (OH⁻) é definido como agente mineralizante e

executa função catalítica crucial no processo de cristalização (ERTL et al., 2008), influenciando na taxa de nucleação e na razão Si/Al, dependendo do tipo de zeólita. A solubilidade da sílica cresce quase que exponencialmente com a alcalinidade (FERNANDES, 2006).

Um mineralizante é uma espécie química que torna possível a formação de uma fase sólida mais estável a partir de uma fase sólida menos estável, através da dissolução do precipitado no processo de cristalização (WEITKAMP; PUPPE, 1999). A função do agente mineralizante é de despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de aluminossilicatos amorfos até a taxa apropriada. Ele é indispensável para alcançar a supersaturação, que torna possível a nucleação e crescimento dos cristais (ERTL et al., 2008).

Ao lado de um mineralizante e um direcionador de estrutura opcional, a água é adicionada em quantidade estequiométrica necessária para dissolver as fontes de alumínio e silício (ERTL et al., 2008). Devido à sua não-toxicidade, baixo custo, estabilidade e condutividade térmica, a água é usada como solvente na maioria das sínteses de zeólitas (WEITKAMP; PUPPE, 1999).

As condições de preparação da mistura de reação influenciam fortemente na taxa de dissolução do gel, na natureza e na concentração das espécies na fase líquida e, conseqüentemente, no resultado da síntese (WEITKAMP; PUPPE, 1999). Essas condições incluem o estado físico dos reagentes, o caminho e a ordem de mistura dos reagentes e a homogeneização da mistura. A falta de controle dessas condições altera também a reprodutibilidade dos experimentos.

As impurezas presentes nas matérias primas podem causar perturbações à síntese da zeólita. Esses contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e causar a nucleação de espécies indesejadas. Além disso, eles podem ser solúveis e resultar na formação de diferentes silicatos e metassilicatos na solução, ou podem causar a precipitação de silicatos insolúveis (KÜHL, 2001).

A temperatura influencia no tempo de cristalização e na natureza da fase cristalizada. O aumento da temperatura irá aumentar tanto a taxa de nucleação quanto a de crescimento linear, e levará ao aumento da fase densa, visto que a fração de água na fase líquida, que estabiliza o produto preenchendo os poros, irá sair. Porém, a síntese da zeólita é governada pela ocorrência de sucessivas transformações de fase. Logo, existe uma temperatura limite para a formação de cada tipo de zeólita (ERTL et al., 2008; BRECK, 1974). A temperatura ideal varia de acordo com a zeólita desejada e as condições escolhidas, sendo que o tempo de cristalização pode variar entre alguns minutos até vários meses (WEITKAMP; PUPPE, 1999).

A cristalização ocorre, geralmente, via etapas sequenciais de nucleação da fase, ou fases, ditados pela composição da solução, seguida do crescimento do núcleo por incorporação. A nucleação e a taxa de crescimento do cristal são governadas pela força motriz relacionada à supersaturação (THOMPSON, 2001). A cristalização geralmente ocorre sob pressão autógena. A influência da pressão tem sido pouco estudada, exceto no caso da formação das zeólitas naturais, onde altas pressões favorecem a formação de estruturas mais densas (WEITKAMP; PUPPE, 1999).

A nucleação, que é a formação da menor entidade que pode ser reconhecida como tendo uma estrutura atômica cristalina, se forma por um mecanismo ou por vários associados (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). A nucleação primária é conduzida pela própria solução, ou estritamente dentro da solução. Enquanto a nucleação secundária é catalisada pela presença de cristais fontes da mesma fase, e que ocorre com uma menor energia de ativação do que a nucleação primária. Os cristais fontes podem ser adicionados como cristais sementes no início da síntese (FERNANDES, 2006).

O crescimento do cristal em solução, que é o aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos, envolve o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). Existem evidências experimentais de que o tamanho do cristal da zeólita aumenta linearmente durante a maior parte da cristalização. Entretanto, a taxa de crescimento do cristal começa a decrescer no final do processo de cristalização, e o cristal alcança o seu tamanho final quando o aluminossilicato amorfo é completamente dissolvido (FALAMAKI et al., 1987).

Vários outros fatores podem afetar a síntese da zeólita como, por exemplo, a influência de pequenas quantidades de sais, estudada por Dyer (DYER, 1988). Outros estudos abordam a influência da agitação da mistura reacional antes e durante a cristalização, bem como o uso de recipientes de vidro, que podem ser atacados pela mistura alcalina e reter pequenos cristais, o que pode contaminar uma síntese seguinte (FERNANDES, 2006).

2.4.1 Síntese Hidrotérmica

A maioria das zeólitas é sintetizada pelo método de cristalização hidrotérmica na presença de vapor autógeno (gerado pelo próprio sistema) (SZOSTAK, 1992). Na maioria dos casos, quando os reagentes são misturados, normalmente forma-se um hidrogel ou um precipitado (ERTL et al., 2008).

A mistura reacional deve ser aquecida em autoclaves seladas sob pressão de vapor autógeno. Após o período de indução, pode-se detectar cristais do produto zeolítico. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído por cristais zeolíticos, que são recuperados através da filtração, lavagem e secagem (CUNDY; COX, 2005). A evolução da síntese está representada na Figura 2.10 e na Figura 2.11 encontra-se o modelo de autoclave para a realização da síntese hidrotérmica.

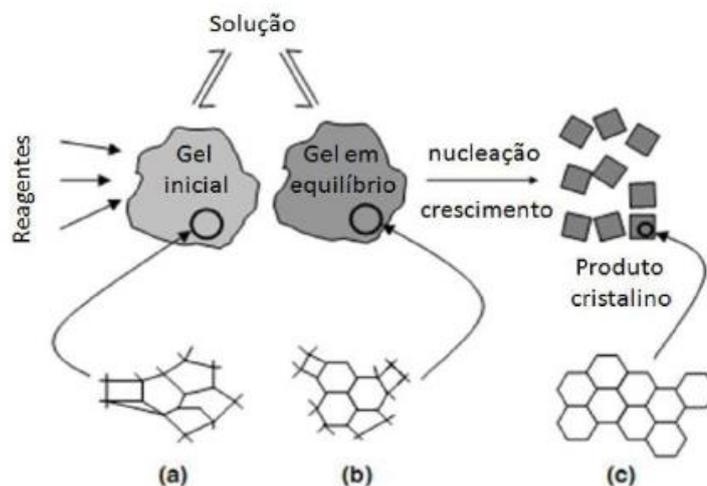


Figura 2.10: Evolução da síntese desde (a) fase preliminar amorfa, (b) fase secundária amorfa, (c) o produto final cristalino. Fonte: adaptado de CUNDY; COX, 2005.

A produção de zeólita mesoporosa através da síntese direta apresenta dificuldade quanto ao controle simultâneo da nucleação da zeólita e da formação de mesoporos, resultando em alguns casos na mistura física de cada componente. Em outros casos, pode ocorrer ainda a o colapso parcial da mesoestrutura (ZHANG; OKUBO; OGURA, 2005).

2.4.2 Síntese Seca

Em 1990, Xu e colaboradores (XU et al., 1990) introduziram uma nova técnica que consistia na produção de ZSM-5 pela conversão de um gel de aluminossilicato seco em contato com vapor de água e amins voláteis. Atualmente, esse método de conversão do gel seco na presença de direcionadores de estrutura orgânicos é conhecido como transporte na fase vapor (VPT, do inglês “*vapor-phase transport*”). A conversão do gel seco na presença apenas de vapor de água é conhecida como SAC, do inglês “*steam-assisted conversion*”. Esses métodos são genericamente conhecidos como conversão do gel seco (DGC – “*dry-gel conversion*”) (ARNOLD; HUNGER; WEITKAMP, 2004).

Quando comparada à síntese hidrotérmica, a conversão do gel seco apresenta vantagens, como (ARNOLD; HUNGER; WEITKAMP, 2004; HU et al., 2008): permitir a preparação de zeólitas que não são possíveis pelo método hidrotérmico como, por exemplo, zeólitas com alta concentração de metal (Al) em sua estrutura; a separação física do gel seco e da água aumenta o rendimento do produto; o tempo de síntese necessário e o consumo de direcionadores caros podem ser reduzidos; permite o preparo de uma grande variedade de membranas zeolíticas suportadas.

No método SAC, a quantidade de água deve ser cuidadosamente escolhida, uma vez que influencia significativamente na cristalização. Se não for adicionada água à autoclave, não ocorrerá a cristalização, porém, se for adicionado água em excesso, a cristalização será prejudicada. A adição de água em quantidade superior à necessária para manter a pressão de vapor saturado, sugere que a água condensada pode ocupar espaço nos poros do gel seco. O método SAC pode ser considerado o método hidrotérmico sintético realizado sob condição de densidade extrema (MATSUKATA et al., 1999). Na Figura 2.11 encontra-se o modelo de autoclave para a realização da síntese em meio seco.

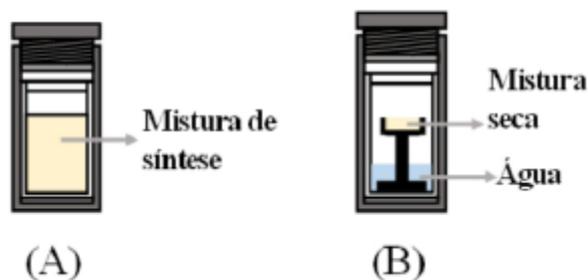


Figura 2.11: Modelo de autoclaves para a síntese: (a) hidrotérmica (b) seca. Fonte: adaptado de VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014.

2.5 FORMAÇÃO DE MESOPOROS

Comparados às zeólitas, os aluminossilicatos mesoporosos apresentam acidez e estabilidade hidrotérmica e mecânica baixa, o que limita suas aplicações na catálise (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). Uma vez que essas propriedades são fundamentais para as aplicações industriais, diversos trabalhos tem sido realizados com o intuito de obter novos materiais que combinem as vantagens das zeólitas e dos materiais

mesoporosos, principalmente relacionado à elevada acidez e maior diâmetro de poros. O esquema de uma zeólita contendo mesoporos está representado na Figura 2.12.

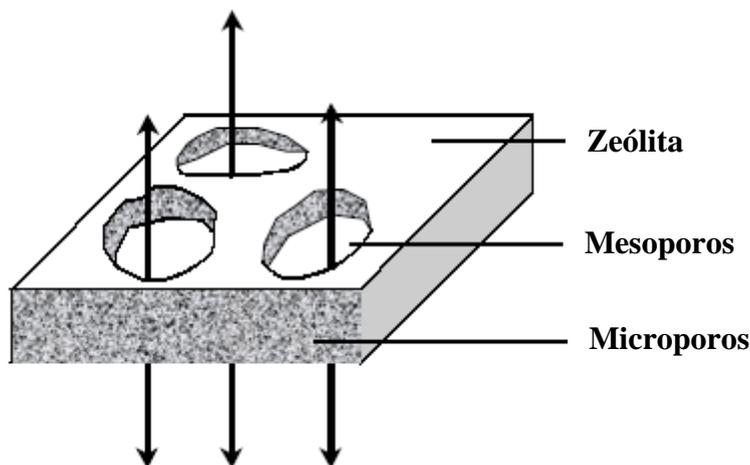


Figura 2.12: Ilustração da zeólita cristalina contendo micro- e mesoporos. Fonte: adaptado de DONK, 2002.

O interesse quanto à formação de mesoporos na estrutura da zeólita é, geralmente, motivado pelo desejo em melhorar o transporte de moléculas de reagentes para os sítios ativos e de moléculas do produto a partir dos sítios ativos, que estão localizados no interior da zeólita microporosa (CHRISTENSEN et al., 2007). Na Figura 2.13 pode ser observado o perfil de concentração de reagentes quando a difusão é o limitante do desempenho catalítico da zeólita convencional (microporosa) e o aumento da difusão em zeólitas contendo mesoporos, mantendo a mesma concentração de reagente no exterior e interior do cristal durante a reação.

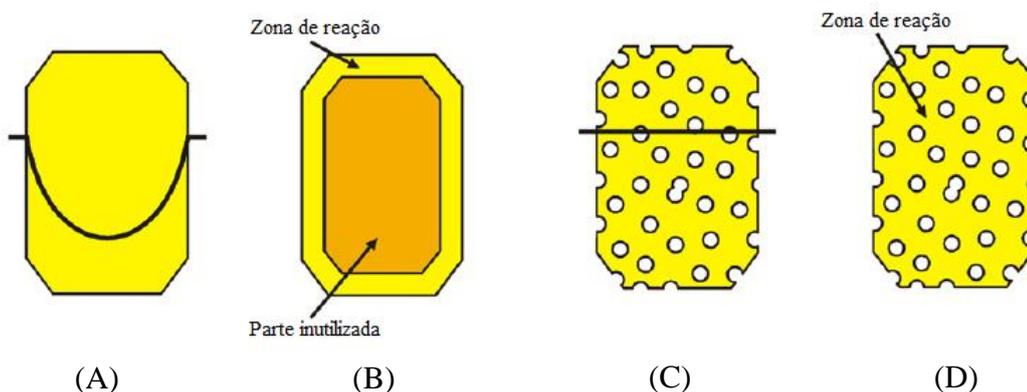


Figura 2.13: Ilustração do aumento da concentração de reagentes no interior dos cristalinicos de uma zeólita pela presença de mesoporos (A) Ilustração esquemática do perfil de reagentes em uma zeólita convencional, contendo apenas microporos; (B) Zona de reação e parte inutilizada no interior da zeólita convencional; (C) Ilustração esquemática do perfil de reagentes em uma zeólita contendo mesoporos; (D) Zona de reação em uma zeólita contendo mesoporos. Fonte: adaptado de CHRISTENSEN et al., 2007.

A obtenção de zeólitas contendo maior diâmetro de poros pode ser realizada por dois processos: por síntese direta (ou método do carbono-*templating*) ou por tratamento pós-síntese, como os tratamentos hidrotérmicos, térmicos, alcalinos ou ácidos.

O primeiro relato sobre a síntese de zeólitas mesoporosas foi feita por Jacobsen e seus colaboradores (JACOBSEN et al., 2000). A metodologia desenvolvida corresponde à mistura de compostos carbonáceos à síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5. A ZSM-5 envolvida em carbono é queimada para a remoção do direcionador carbonáceo criando um vazio, cujo tamanho é ajustável ao tamanho do carbono usado. As zeólitas mesoporosas preparadas se mostraram fisicamente estáveis e apresentaram difusividade superior como catalisadores (OGURA, 2008).

2.5.1 Tratamento Pós-Síntese

Os tratamentos pós-síntese podem interferir no potencial catalítico dos sólidos, e os principais são: os tratamentos térmicos, hidrotérmicos e a extração de alumínio por via ácida, recompondo a rede com silício proveniente de haletos e hexafluorsilicatos, com outros elementos, como Ti, Va e Fe, podendo também entrar na composição da rede (BRAGA; MORGON, 2007).

O pós tratamento das zeólitas sob condições ácidas e básicas resultará na retirada de alumínio ou de silício da rede estrutural da zeólita, no entanto, resulta em vazios na estrutura produzindo mesoporos (ZHU et al., 2009). O tratamento alcalino remove átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita (dessilicação) gerando mesoporos e preservando os átomos de alumínio associados à acidez do material, porém a cristalinidade é fortemente afetada (GROEN; MOULIJIN; RAMÍREZ, 2006; OGURA et al., 2007).

O tratamento térmico pós-síntese é considerado um método de baixo custo, de fácil controle e boa reprodutibilidade, no entanto, provoca destruição da estrutura cristalina, pela retirada de alumínio da rede. A remoção seletiva de alumínio altera a razão Si/Al e, conseqüentemente, modifica as propriedades ácidas e de troca iônica da zeólita (ALVES et al., 2012; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Apesar de a desaluminação permitir a geração de mesoporos nas zeólitas, ela afeta diretamente as propriedades ácidas das zeólitas, devido à extração de alumínio da rede estrutural. A facilidade de transporte adquirida pela introdução de mesoporos é parcialmente anulada devido à redução da densidade de sítios ácidos (GROEN et al., 2007), porém, os sítios ácidos remanescentes ficam cada vez mais isolados, logo é esperado um aumento da força ácida (ESCOBAR; BATISTA; GONZÁLES, 2000).

2.5.2 Síntese Direta

A síntese direta, assim como o tratamento pós-síntese, é usada para a formação de mesoporos em zeólitas. A formação de mesoporos por tratamento pós-síntese consiste na aplicação de técnicas (citadas na seção anterior) em zeólitas já sintetizadas, enquanto a síntese direta consiste na formação de mesoporos diretamente durante a etapa de síntese, através da adição de um molde ao gel de síntese. A síntese direta tem como vantagem não interferir na cristalinidade e na composição da rede, como os tratamentos pós-síntese.

Os direcionadores de mesoporosidade são incorporados aos cristais da zeólita durante o crescimento da estrutura do material. O direcionador poderá ser removido por diferentes

tipos de tratamentos e a retirada produz zeólitas mesoporosas, que combinam as propriedades desejáveis da zeólita com maior tamanho de poros (ZHU et al., 2009).

2.6 DIRECIONADORES

Os direcionadores, modeladores ou *templating* são espécies adicionadas ao meio da síntese para guiar a formação de uma zeólita. Existem os direcionadores de estrutura, que são usados para direcionar a formação de um tipo específico de zeólita, e os direcionadores de mesoporosidade, que são aplicados para formar uma estrutura mesoporosa. Os dois podem ser usados separadamente ou em conjunto. A possibilidade de remover o direcionador sem destruir a rede cristalina é uma questão importante quanto ao uso de agentes direcionadores durante a síntese das zeólitas (ERTL et al., 2008), uma vez que a liberação dos poros depende da retirada do direcionador.

2.6.1 Direcionadores de Estrutura

Os agentes direcionadores de estrutura são espécies adicionadas à mistura de reação e que contribuem para a formação da rede cristalina durante o processo de cristalização, podendo agir de diferentes maneiras (ERTL et al., 2008). Em alguns casos já se sabe que: um mesmo direcionador pode resultar em diferentes estruturas cristalinas; ou vários direcionadores podem resultar em uma mesma estrutura; já algumas estruturas necessitam da presença de direcionadores específicos (FERNANDES, 2006).

Tanto moléculas neutras quanto os cátions e íons podem ser usados como agentes direcionadores de estrutura, podendo ser proveniente de componentes orgânicos ou inorgânicos (ERTL et al., 2008). Os mais utilizados são os sais de amônio quartenário (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

2.6.2 Direcionadores de Mesoporosidade

Os métodos classificados como moldagem supramolecular, indireta e sólida, geralmente empregam um molde de mesoporosidade com um tamanho característico, que, ao ser removido, permite a formação de poros com o mesmo tamanho e forma do molde (EGEBLAD et al., 2008).

Na moldagem supramolecular é empregado um agregado supramolecular de surfactantes como molde para os mesoporos, que pode ser removido por combustão ou extração com solventes (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Como exemplo de modelador supramolecular tem-se: os surfactantes aniônicos, catiônicos, anfóteros, não iônicos e neutros, e os copolímeros di e triblocos anfifílicos. Esses são os direcionadores macios ("*soft templating*"), que atraem atenção devido à sua fácil aplicação e alta eficiência na criação de mesoporosidade (ZHOU et al., 2011).

Um problema na síntese da zeólita com o uso de direcionadores macios é a força de combinação fraca entre os direcionadores e as espécies silicatos, o que pode resultar na separação entre o surfactante e os cristais zeolíticos durante o processo de cristalização e crescimento. Dessa forma, não ocorrerá a formação de mesoporos, mas sim de uma mistura de um material mesoporoso amorfo e cristais zeolíticos puros (ZHOU et al., 2011).

Na moldagem indireta, ocorre a transformação parcial de um material mesoporoso não zeolítico, previamente sintetizado, em uma estrutura zeolítica hierárquica de poros. O efeito da moldagem é considerado indireto pelo molde não estar presente quando a zeólita é sintetizada. Também é considerada moldagem indireta a deposição controlada de uma zeólita no sistema de poros de um material mesoporoso (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Entre os métodos usando direcionadores de mesoporosidade, os direcionadores duros (“*hard templating*”) foram os primeiros a serem empregados para a formação de mesoporos nas zeólitas de diferentes categorias. Porém, essa abordagem normalmente envolve várias etapas complicadas, devido à incompatibilidade entre o substrato duro e as espécies precursoras (ZHOU et al., 2011). No método da moldagem sólida, a cristalização da fase zeolítica ocorre na presença de um material sólido, que é posteriormente removido para gerar a porosidade. Dessa forma, o sólido atua como um molde dos mesoporos e pode ser removido por dissolução ou combustão (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Diversos materiais sólidos podem ser empregados como molde de mesoporos. Entre eles se destacam (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013): nanotubos de carbono, nanopartículas de carbono, nanofibras de carbono, aerogéis de carbono e peneiras moleculares de carbono. Também podem ser empregados moldes de carbono (JACOBSEN et al., 2000). No presente trabalho foi empregada a moldagem sólida, com o uso de carvão ativado, amido, carboximetilcelulose (CMC) e negro de fumo como materiais sólidos.

Estudos anteriores mostraram que com o uso de nanopartículas de carbono foi observado que os cristais da zeólita cresciam em torno das partículas do carvão ativo, resultando em cristais zeolíticos embebidos em um material de carbono, como mostrado na Figura 2.14. Os cristais são formados dentro do sistema de poros da matriz de carbono e, posteriormente, devido ao excesso de gel de síntese, esses cristais crescem o suficiente para encapsular as partículas de carbono (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). A remoção das partículas de carbono por combustão irá liberar os espaços cristalinos, formando assim um material mesoporoso.

A compatibilidade e dispersão dos direcionadores de mesoporosidade no gel de síntese e a interação entre eles durante o processo de preparo, é considerado o fator chave para a síntese de zeólitas mesoporosas (WANG et al., 2009).

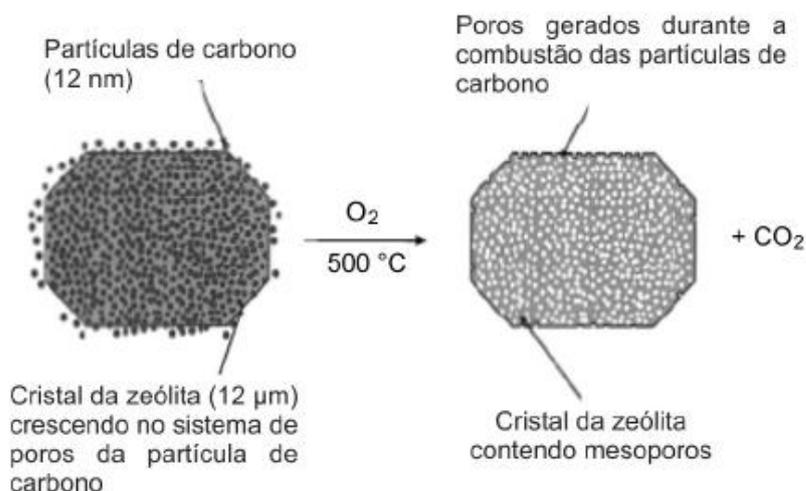


Figura 2.14: Crescimento dos cristais zeolíticos em torno das nanopartículas de carbono. Fonte: adaptado de JACOBSEN et al., 2000.

2.6.2.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um material composto predominantemente por carbono, sendo obtido pela remoção de água e outros componentes voláteis. É produzido, geralmente, pelo aquecimento de compostos que contêm carbono como: madeira, açúcar, casca de coco, entre outros, na ausência ou com pouco oxigênio. É quebradiço, leve, escuro e poroso, contendo de 85% a 98% de carbono, sendo o restante é constituído por cinzas e compostos voláteis (NEUMANN et al., 2000).

O carvão ativado é um material amorfo e sua superfície apresenta natureza anfótera, isto é, uma habilidade para demonstrar ambas as funcionalidades ácidas e básicas. Em grande parte, depende da presença de heteroátomo, principalmente contendo complexo de oxigênio na sua superfície. Isto determina a carga da superfície, sua hidrofobicidade e densidade eletrônica (CAPUDI, 2010). Na Figura 2.15 estão representados os grânulos de carvão ativado vistos a olho nu e a sua estrutura vista em microscópio eletrônico.

Filho (FILHO, 2011) produziu zeólita β mesoporosa via síntese direta utilizando o carvão ativado e o negro de fumo como direcionadores de mesoporosidade, observando ligeiro aumento no volume de mesoporos com o aumento da quantidade de carvão ativado utilizada.

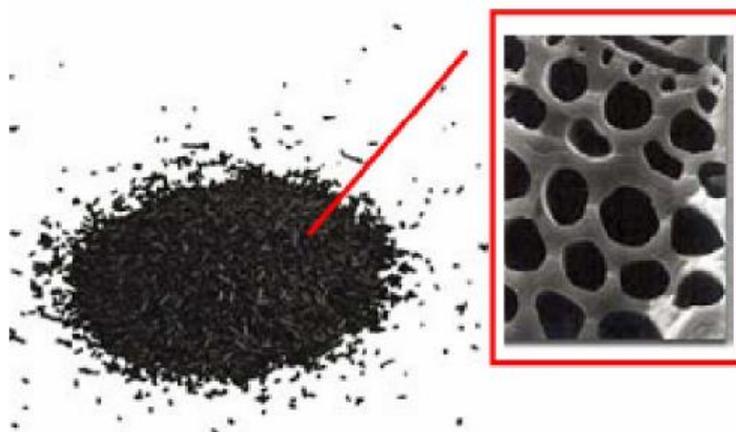


Figura 2.15: Estrutura do carvão ativado. Fonte: FERNÁNDEZ, 2006.

2.6.2.2 Amido

A obtenção de materiais porosos usando o amido é uma técnica de consolidação direta fundamentada nas suas propriedades de formação de gel em água, tornando possível a sua aplicação como conformador e elemento formador de poros. Esta técnica permite um bom controle da porosidade final do produto, pois terá o formato inicial dos grãos de amido já considerando sua expansão no meio aquoso (ALMEIDA; MELO; THIM, 2001).

O amido é uma substância de alto peso molecular, cuja capacidade hidrofílica é determinada pela presença de grupos-OH fortemente polares (CAPUDI, 2010). O amido é composto por dois polímeros de estruturas diferentes ligados entre si, a amilose a qual é essencialmente linear, consistindo de unidades de D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas e a amilopectina, que é uma molécula muito grande e altamente ramificada

constituída de unidades D-glicose (CEREDA et al., 2001; SCHLEMMER, 2007). Na Figura 2.16 está representada a estrutura do grânulo de amido.

Zhang e colaboradores (ZHANG; SEAN; STEPHEN, 2002) produziram materiais zeolíticos com organização hierárquica micro, meso e macroporosa usando nanopartículas de silicatos e gel de amido como direcionadores de mesoporosidade. Liu e colaboradores (LIU et al., 2008) sintetizaram ZSM-5 mesoporosa contendo estrutura hierárquica de poros com o uso de hidróxido de tetrapopilamônio e amido como co-direcionador. Wang e colaboradores (WANG et al., 2009) obtiveram ZSM-5 mesoporosa contendo estrutura hierárquica de poros usando amido derivado de pão como meso-direcionador e observaram maior atividade na zeólita sintetizada na presença do direcionador.

O amido é uma boa opção de direcionador de mesoporosidade por ser um material atóxico, inofensivo, termoplástico, biodegradável, não prejudicial ao meio ambiente, um recurso renovável e de baixo custo.

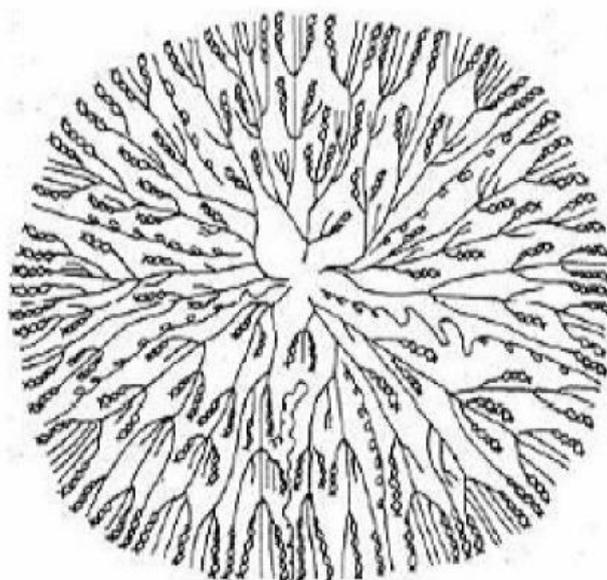


Figura 2.16: Estrutura do grânulo de amido. Fonte: LINEBACK, 1986.

2.6.2.3 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose é um polímero solúvel em água, obtido por meio da carboximetilação da cadeia de celulose em um processo que envolve etapas de preparo da matéria prima, carboximetilação e purificação do produto. Sua estrutura é baseada no polímero β -(1-4)-D-glucopiranosose de celulose. É um polieletrólito aniônico, normalmente vendido na forma de sal de sódio devido sua forma ácida apresentar baixa solubilidade em água, é inodora, atóxica e biodegradável (AMORIM, 2012).

O produto CMC é aplicado em diversas áreas, tais como: cerâmica, higiene pessoal, detergentes, eletrodos, farmacêuticos, fluídos de perfuração, mineração, papel, têxtil e tintas (FONSECA, 2014). Pode ser considerada uma boa opção de direcionador de mesoporosidade por ser um material de baixo custo, estável e de larga aplicação (TAO et al., 2011).

2.6.2.4 Negro de fumo

O negro de fumo é a forma química do carbono praticamente puro, com concentrações acima de 90% de carbono, fazendo parte da classe dos carbonos poliméricos, se assemelhando ao grafite e ao diamante, porém com grau organizacional extremamente inferior (DIAS et al., 2000). É uma forma de carbono amorfo que tem uma área superficial extremamente alta em relação ao volume. Sua estrutura é constituída de agregados formados por pequenas esferas, conhecidas como partículas primárias ou nódulos, que são formadas por minúsculas pilhas de grafite, conforme representado na Figura 2.17. Porém, o que caracteriza esse material é a sua composição química, sua microestrutura e sua morfologia (MARK et al., 2003).

O negro de fumo pode ser obtido pela pirólise de vários compostos orgânicos, como derivados de petróleo e o gás natural ou de hidrocarbonetos, a partir dos quais são formados pequenos cristais (COELHO et al., 2011). O uso mais comum do negro de fumo é como um pigmento e reforçador em pneus de automóveis, podendo também ser empregado em toner de impressoras. O negro de fumo é a carga de reforço mais utilizada nas composições elastoméricas, pelas excelentes propriedades que confere ao artefato, pelo baixo custo e facilidade de processamento (MARTINS et al., 2002).

Moushey e colaboradores (MOUSHEY et al., 2008) obtiveram zeólita β contendo mesoporos intracristalinos através da síntese hidrotérmica, utilizando partículas de negro de fumo como direcionador.

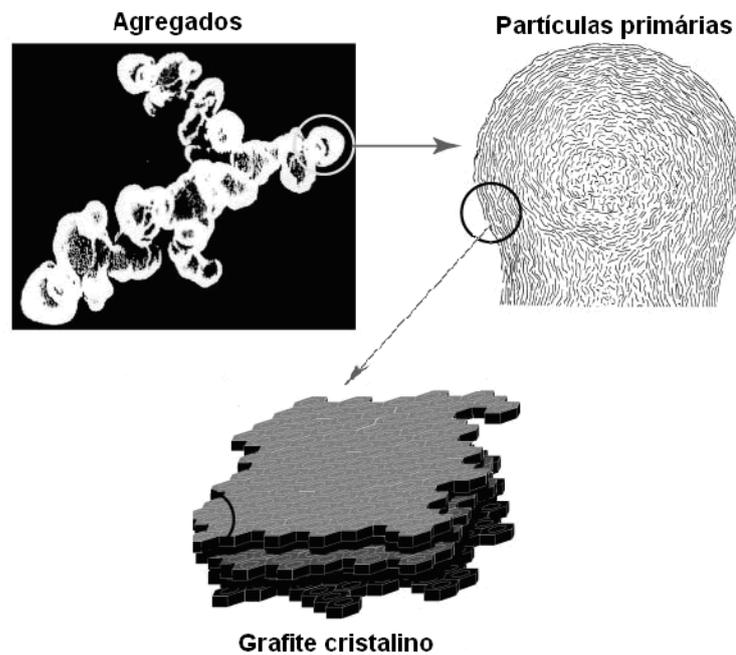


Figura 2.17: Estrutura dos agregados de negro de fumo constituído de partículas primárias. Fonte: MARK, 2003.

CAPITULO III

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção da zeólita mordenita mesoporosa por síntese direta com diferentes direcionadores de mesoporosidade e razões molares C/Si, sendo o carbono oriundo do direcionador de mesoporosidade e o silício da composição do gel se síntese. Estão descritas também, as técnicas de caracterização utilizadas e a avaliação catalítica pela reação de craqueamento de n-heptano.

3.1 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

As amostras preparadas neste trabalho foram identificadas como XY-n, onde X representa o tipo de síntese utilizada, sendo atribuído H para a síntese hidrotérmica e S para a síntese seca. O Y representa o direcionador de mesoporosidade utilizado, sendo C para o carvão ativado, A para o amido, M para a carboximetilcelulose e N para o negro de fumo. O n representa a razão de carbono/silício presente na amostra. Para as amostras sintetizadas variando o tempo de síntese, foi adicionado o período de síntese ao final da nomenclatura, sendo atribuído 3D, 5D e 10D às amostras submetidas a 3 dias, 5 dias e 10 dias de síntese, respectivamente.

As amostras com razão C/Si igual a zero foram sintetizadas na ausência do direcionador de mesoporosidade, sendo as amostras padrões para a comparação dos efeitos do direcionador sobre as propriedades das amostras. A amostra padrão foi nomeada de H-0, para síntese hidrotérmica e S-0 para a síntese seca.

3.2 SÍNTESE DA MORDENITA

As amostras foram obtidas por síntese direta, realizada de forma hidrotérmica e seca. Como direcionador de mesoporosidade usou-se carvão ativado, amido, carboximetilcelulose e negro de fumo. Os reagentes empregados na síntese da mordenita estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados.

Reagentes	Procedência
Hidróxido de Sódio	Vetec
Aluminato de Sódio	Sigma-aldrich
Sílica pirolisada (Aerosil 200)	Degussa
Cloreto de Amônio	Vetec
Carvão ativado	Vetec
Amido	Vetec
Carboximetilcelulose Média	B Herzog
Negro de fumo	CABOT

3.2.1 Síntese Hidrotérmica

Para obtenção da mordenita através da síntese hidrotérmica, a preparação do gel de síntese foi realizada de acordo com o método proposto por Kim e Ahn (KIM; AHN, 1991), no qual a mistura reacional apresenta composição molar igual a: 20 SiO₂: 1 Al₂O₃: 6 Na₂O: 600 H₂O.

Como esquematizado na Figura 3.1, cada amostra de mordenita, com razão molar SiO₂/Al₂O₃ (sílica alumina) igual a 20, foi obtida pela mistura de 2,88 g de hidróxido de sódio com 1,74 g de aluminato de sódio dissolvido em 85,94 g de água deionizada. A mistura resultante foi agitada por 10 minutos, utilizando agitador mecânico. Após esse tempo, foram adicionados 9,57 g de sílica pirolisada. Após a agitação do gel resultante por 30 minutos, foi adicionado o direcionador de mesoporosidade correspondente, sendo seguido por mais 10 minutos de agitação.

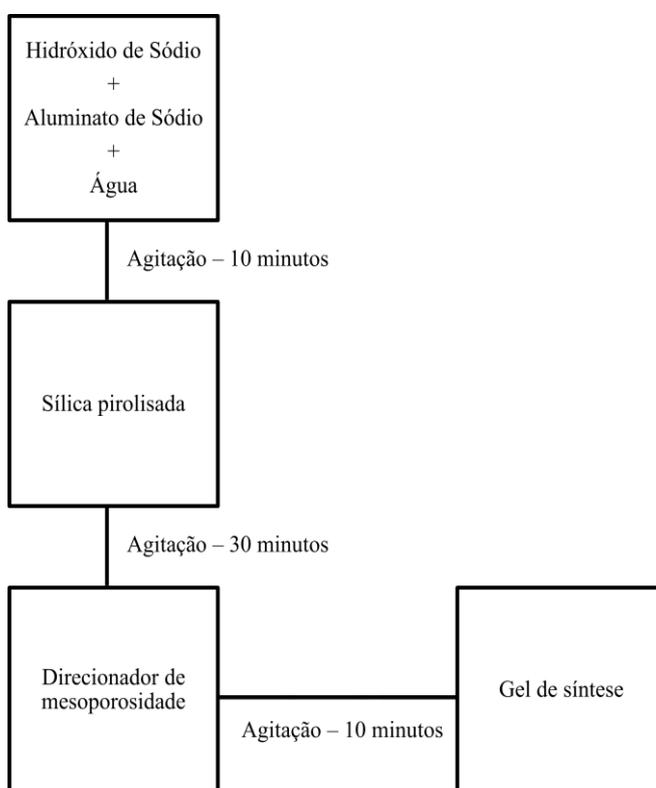


Figura 3.1: Esquema para a formação do gel de síntese.

O gel de síntese foi colocado no interior de uma autoclave de Teflon e aço, e então mantido em estufa a 175 °C durante 5 dias. Na Tabela 3.2 encontram-se descritas as amostras obtidas por síntese hidrotérmica, bem como o direcionador de mesoporosidade e a razão molar de carbono por silício usado por amostra.

Após o período de síntese, as amostras foram filtradas e lavadas com água deionizada, para retirar todo resquício de água mãe e, então, foram mantidas em estufa à temperatura de 100 °C durante 24 horas, para retirar toda umidade presente. Em seguida, as amostras foram submetidas à troca iônica, calcinação, caracterização e teste catalítico, como abordado nos itens seguintes.

Tabela 3.2: Descrição das amostras obtidas através de síntese hidrotérmica por 5 dias.

Amostra	Direcionador de mesoporosidade	C/Si
H-0	-	0
HC-0,25	Carvão ativado	0,25
HC-0,50	Carvão ativado	0,50
HC-0,99	Carvão ativado	0,99
HC-3	Carvão ativado	3,00
HC-6	Carvão ativado	6,00
HC-10	Carvão ativado	10,0
HA-0,25	Amido	0,25
HA-0,50	Amido	0,50
HA-1	Amido	1,00
HA-3	Amido	3,00
HA-6	Amido	6,00
HA-10	Amido	10,0
HM-0,47	CMC	0,47
HM-0,88	CMC	0,88
HM-1,75	CMC	1,75
HM-2,33	CMC	2,33
HM-3,50	CMC	3,50
HM-4,63	CMC	4,63
HM-5,83	CMC	5,83
HN-0,79	Negro de fumo	0,79
HN-1,18	Negro de fumo	1,18
HN-1,57	Negro de fumo	1,57
HN-1,96	Negro de fumo	1,96
HN-3,93	Negro de fumo	3,93
HN-4,71	Negro de fumo	4,71
HN-5,89	Negro de fumo	5,89

3.2.2 Síntese Seca

Para obtenção da mordenita através da síntese seca, a preparação do gel de síntese seco foi realizada de acordo com o método proposto por Matsukata e colaboradores (MATSUKATA et al., 1999), no qual a mistura reacional, após a secagem, apresenta composição molar igual a: 20 SiO₂: 1 Al₂O₃: 4 Na₂O.

Como esquematizado na Figura 3.2, cada amostra de mordenita, com razão molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 20, foi obtida pela mistura de 0,50 g de hidróxido de sódio com 0,51 g de aluminato de sódio dissolvido em 16,67 g de água deionizada. A mistura resultante foi agitada por 10 minutos, utilizando agitador mecânico. Após esse tempo, foram adicionados 2,99 g de sílica pirolisada. Após o gel resultante ser agitado por 30 minutos, foi adicionado o direcionador de mesoporosidade, sendo seguido por mais 10 minutos de agitação. A mistura formada foi seca em estufa à temperatura de 100 °C por 24 horas.

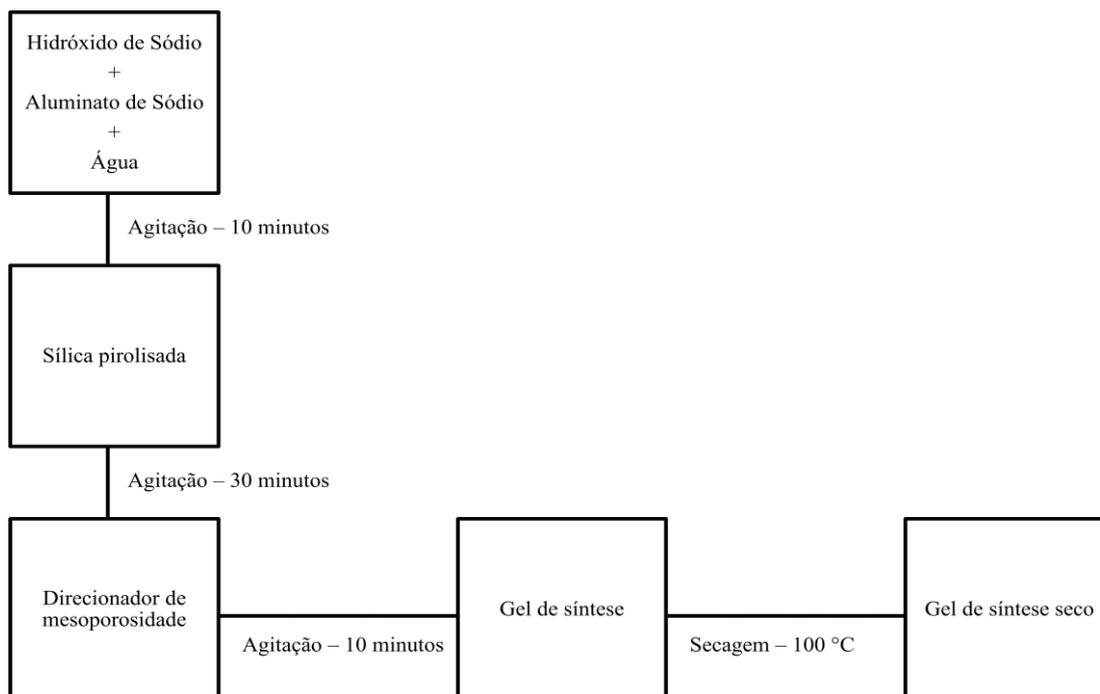


Figura 3.2: Esquema para a formação do gel de síntese em meio seco.

O gel de síntese seco foi colocado no interior da autoclave especial de Teflon, que foi, então, colocada no interior da autoclave de Teflon e aço contendo água deionizada, com a razão de 4 g de gel seco para 30 ml de água, e foi mantida em estufa a 175 °C por 3 dias. A imagem da autoclave utilizada encontra-se na Figura 3.3. Na Tabela 3.3 encontram-se descritas as amostras obtidas por síntese seca, bem como o direcionador de mesoporosidade e a razão de carbono por silício usada por amostra.

Para determinar o tempo ideal de síntese (não encontrado na literatura), as amostras contendo carvão ativado como direcionador de mesoporosidade foram submetidas a três tempos de síntese diferentes, de 3, 5 e 10 dias. Através dos resultados obtidos pela análise dos difratogramas de raios X, foi escolhido o tempo de 3 dias como ótimo.

Após o período de síntese, as amostras foram filtradas, ou centrifugadas, e lavadas com água deionizada, para retirar todo resquício de água mãe, e então foram mantidas em estufa à temperatura de 100 °C durante 24 horas, para retirar toda umidade presente na amostra. Em seguida, as amostras foram submetidas à troca iônica, calcinação, caracterização e teste catalítico, como abordado nos itens seguintes.



Figura 3.3: Autoclave especial de Teflon e aço usada para a síntese em meio seco.

Tabela 3.3: Descrição das amostras obtidas por síntese seca com tempo de síntese de 3, 5 e 10 dias para as amostras contendo carvão ativado e de 3 dias para as outras amostras.

Amostra	Direcionador de mesoporosidade	C/Si
S-0	-	0
SC-1-3D	Carvão ativado	1,00
SC-1-5D	Carvão ativado	1,00
SC-1-10D	Carvão ativado	1,00
SC-2,01-3D	Carvão ativado	2,01
SC-2,01-5D	Carvão ativado	2,01
SC-2,01-10D	Carvão ativado	2,01
SC-15,07-3D	Carvão ativado	15,07
SC-15,07-5D	Carvão ativado	15,07
SC-15,07-10D	Carvão ativado	15,07
SA-0,50	Amido	0,50
SA-1,85	Amido	1,85
SA-3,40	Amido	3,40
SA-7,54	Amido	7,54
SA-14,23	Amido	14,23
SM-0,30	CMC	0,30
SM-0,56	CMC	0,56
SM-0,84	CMC	0,84
SM-1,12	CMC	1,12
SM-1,40	CMC	1,40
SN-0,56	Negro de fumo	0,56
SN-1,67	Negro de fumo	1,67
SN-2,23	Negro de fumo	2,23
SN-3,43	Negro de fumo	3,43
SN-5,71	Negro de fumo	5,71

3.3 TROCA IÔNICA

Quando sintetizadas, as zeólitas encontram-se na forma alcalina, sendo assim inativas para a catálise ácida. A troca iônica é a responsável pela geração dos centros ácidos na amostra e ocorre através da substituição dos cátions de compensação, presentes na estrutura da amostra, pelos cátions presentes em uma solução aquosa contendo um sal. O cátion de compensação presente na mordenita é o Na^+ .

No presente trabalho, a troca iônica foi realizada de forma a substituir os cátions Na^+ por amônio NH_4^+ . Para isso, colocou-se a amostra em contato com uma solução aquosa de cloreto de amônio (NH_4Cl), contendo 5% de sólidos e com razão de cátion amônio por alumínio (NH_4^+/Al) igual a 10, durante 1 hora, sob refluxo.

Após a troca iônica, as amostras foram filtradas, lavadas com água deionizada e secas em estufa à temperatura de 100 °C por 24 horas, para eliminar toda umidade presente. Em seguida, as amostras foram submetidas à calcinação.

3.4 CALCINAÇÃO

Zeólitas sintetizadas na presença de direcionadores orgânicos, geralmente, ficam com as espécies orgânicas retidas nas cavidades e canais do seu sistema de poros (WEITKAMP; PUPPE, 1999). Para que ocorra a liberação dos poros, o direcionador orgânico deve ser removido, o que pode ser feito através da calcinação das zeólitas.

Segundo Weitkamp e Puppe (WEITKAMP; PUPPE, 1999), o processo de calcinação requer cuidados para que não ocorram efeitos indesejados, como o aquecimento excessivo, que pode provocar a destruição parcial da estrutura do cristal, ou como a desaluminação da rede, provocada pelo vapor de água presente no sólido ou gerado durante a combustão dos compostos orgânicos. Por isso, as condições para a calcinação devem ser controladas, dependendo do tipo de zeólita e do direcionador orgânico usado.

No presente trabalho, as amostras foram sintetizadas na presença de direcionadores orgânicos de mesoporosidade. Dessa forma, a calcinação é uma etapa importante no processo de obtenção da mordenita mesoporosa, pois irá remover a umidade e os direcionadores orgânicos, liberando os espaços intracristalinos. O processo de calcinação foi realizado em forno mufla microprocessado Quimis – Q318M a 550 °C por 12 horas, sendo o aquecimento realizado de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.4.

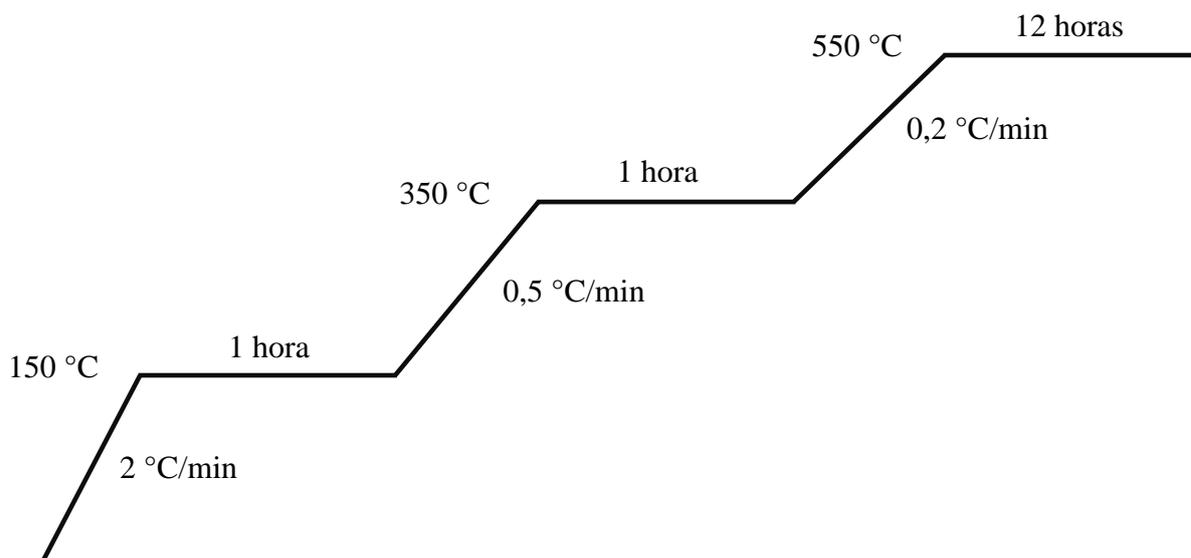


Figura 3.4: Rampa de aquecimento realizado em forno mufla durante a calcinação.

3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização das amostras obtidas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de nitrogênio e dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). Foi realizada também a avaliação catalítica utilizando a reação de craqueamento do n-heptano a 380 °C.

3.5.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Segundo Chorkendorff e Niemantsverdriet (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003), a difratometria de raios X é uma das técnicas mais antigas e mais frequentemente aplicada na caracterização de catalisadores. A técnica é usada para identificar a fase cristalina dos catalisadores e para determinar o tamanho do cristal.

A difratometria de raios X baseia-se na difração de raios X pelo retículo cristalino das amostras, a qual segue a lei de Bragg, conforme a Equação 3.1 (FERNANDES, 1996):

$$d_{h,k,l} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (3.1)$$

Sendo: d = distância entre os planos de reflexão que possuem índice de Muller (hkl).

λ = comprimento de onda da radiação incidente.

θ = ângulo de incidência.

A partir da intensidade dos picos de reflexão, pode-se determinar a cristalinidade da amostra, e através da posição dos picos, determina-se o tipo de estrutura (e a pureza de determinada fase cristalina) e os seus parâmetros de cela unitária (FERNANDES, 1996).

Na caracterização de catalisadores, padrões cristalográficos são usados para identificar as fases presentes no material (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). As zeólitas são sólidos cristalinos, logo apresentam padrões de difração de raios X característicos. Na Figura 3.5 encontra-se o difratograma característico para a mordenita.

Segundo Chorkendorff e Niemantsverdriet (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003), a difração de raios X possui limitações, visto que picos de difração bem definidos são observados apenas para materiais ordenados. Dessa forma, materiais amorfos não apresentam picos de difração definidos.

No presente estudo, a análise por difração de raios X (DRX) foi realizada visando a verificação da formação da fase mordenita bem como a cristalinidade das amostras preparadas. Foi realizada empregando-se o método do pó em um equipamento Rigaku Miniflex II, com as seguintes condições operacionais: radiação Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$); com tensão de 30 kV e corrente de 15 A; com ângulo de varredura de 4 a 50° (2 θ); com intervalo de 0,020°; e tempo de aquisição de 2 segundos.

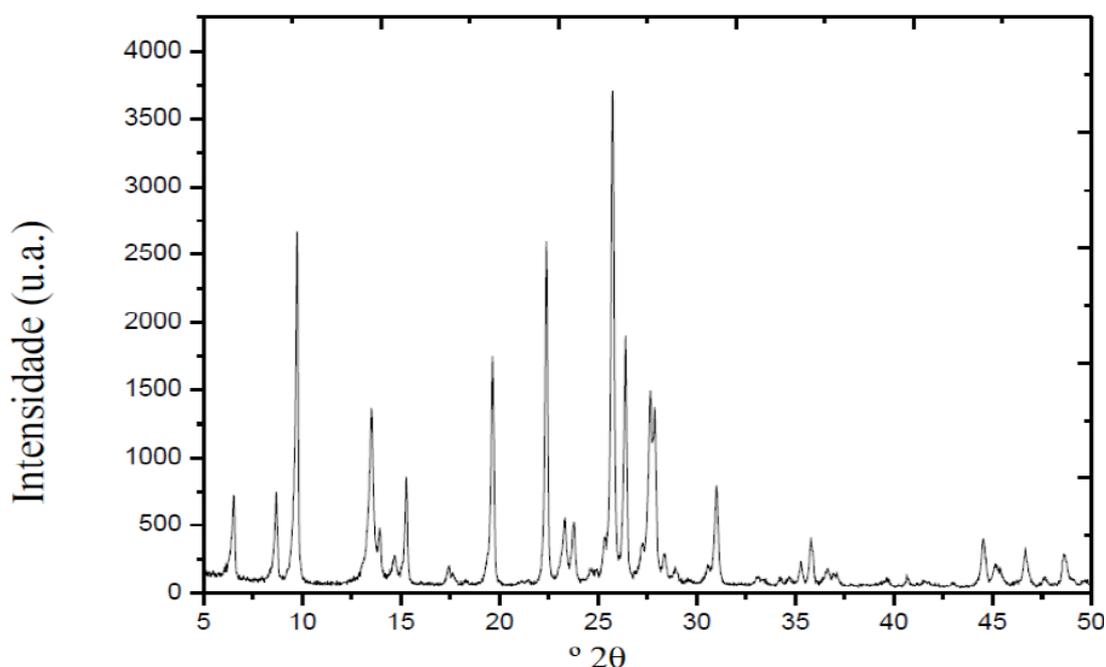


Figura 3.5: Difratograma característico da mordenita. Fonte: GONÇALVES, 2012.

3.5.2 Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A fisissorção de um gás inerte (normalmente nitrogênio, argônio ou criptônio) é o método mais usado para obter informações sobre as propriedades texturais de sólidos micro e mesoporosos (SCHNEIDER; HUDEC; SOLCOVA, 2008). A técnica determina a quantidade de gás adsorvido em um material sólido, e essa quantidade é uma medida direta das propriedades dos poros e da estrutura do material. As isotermas obtidas a partir das medidas de adsorção e dessorção fornecem informações sobre a área específica, volume e distribuição dos poros (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003).

Adsorção de N₂ a 77 K sob pressão abaixo de sua pressão de saturação pode ser usada tanto para o controle de qualidade quanto para investigar novos materiais. Aplicando uma variação da pressão relativa (P/P_0), as isotermas de adsorção de N₂ fornecem informações sobre a distribuição da micro, meso e macroporosidade em materiais (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003).

A isoterma de adsorção é definida pela quantidade de gás adsorvido por um sólido no equilíbrio em função da pressão relativa P/P_0 , à temperatura constante (BURWELL, 1975). A quantidade de gás adsorvido é função da massa da amostra ou do volume de gás nas condições padrões de pressão e temperatura, dependendo também do tipo de sólido e do gás inerte (ARAÚJO, 2013).

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos (tipo I, II, III, IV, V e VI), sendo que cada isoterma é característica para um tipo de estrutura de poros presentes nos materiais. Os tipos de isotermas estão representados na Figura 3.6. Segundo Condon (CONDON, 2013) essa classificação foi desenvolvida por deBoer, codificada por Brunauer e colaboradores (BRUNAUER et al., 1940) e suplementada por Greeg e Sing (GREGG; SING, 1982). As características das diferentes isotermas são:

- As isotermas do tipo I são características da adsorção química ou fisissorção sobre materiais microporosos (CONDON, 2013), os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas, próximas à zero;
- As isotermas do tipo II são características de materiais que não são porosos, ou possivelmente macroporosos, e possuem alta energia de adsorção (CONDON, 2013). Apresenta um ponto de inflexão (o ponto B representado na Figura 3.6), que representa a passagem da formação da primeira camada para as demais (ARAÚJO, 2013);
- As isotermas do tipo III são características de materiais que não são porosos, ou possivelmente macroporosos, e possuem baixa energia de adsorção (CONDON, 2013);
- As isotermas do tipo IV são características de materiais contendo mesoporos e que possuem alta energia de adsorção. Esse tipo de isoterma frequentemente contém histerese, atribuída à mesoporosidade, apresenta aumento da quantidade adsorvida em pressões relativas intermediárias, devido à condensação capilar do adsorvato nos mesoporos (ARAÚJO, 2013; CONDON, 2013);
- As isotermas do tipo V são características de materiais contendo mesoporos e que possuem baixa energia de adsorção. Esse tipo de isoterma frequentemente contém histerese, atribuída à mesoporosidade e, assim como a isoterma do tipo IV, e apresenta aumento da quantidade adsorvida em pressões relativamente intermediária, devido à condensação capilar do adsorvato nos poros (ARAÚJO, 2013; CONDON, 2013);
- As isotermas do tipo VI ocorrem quando há interações laterais. Dessa forma, existe uma tendência a completar uma camada antes de iniciar o preenchimento da próxima. Cada degrau então corresponde ao preenchimento de uma camada (GREGG; SING, 1982).

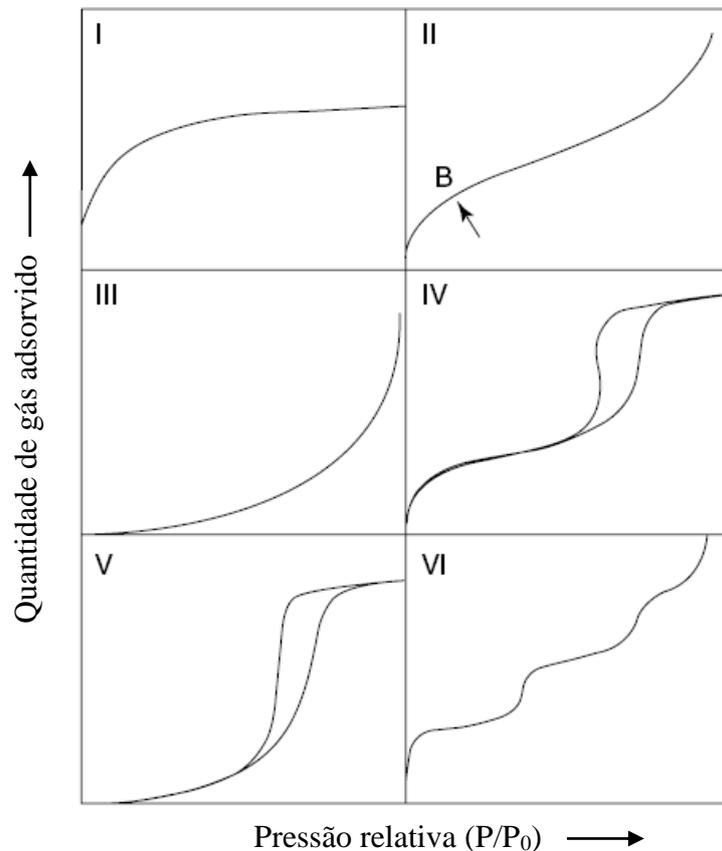


Figura 3.6: Tipos de isotermas de adsorção. Adaptado de (SING et al., 1985).

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller elaboraram um método que consiste na medida de adsorção de um gás inerte por uma superfície sólida. O método, conhecido como BET, é baseado na adsorção física, onde cada espécie é adsorvida em uma camada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas (GONÇALVES, 2006). O modelo supõe que a superfície do adsorvente é uniforme e as moléculas do gás se adsorvem em camadas sucessivas.

A equação na forma linearizada do método BET, Equação 3.2, relaciona o volume de gás adsorvido com a pressão do sistema, e permite determinar através da isoterma a área específica do sólido (PALIK, 1977). A partir da medida da quantidade de gás adsorvido (N_2) por grama de sólido e da equação linearizada do método BET, determina-se o volume de gás necessário para formar uma monocamada, e sabendo-se a área ocupada por uma molécula de N_2 , determina-se a área do sólido.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (3.2)$$

Sendo: P: pressão de equilíbrio

P_0 : pressão de saturação do adsorvato gasoso

V: volume do gás adsorvido à pressão P

V_m : volume de gás adsorvido para formar a primeira camada

C: constante relacionada ao calor de adsorção do gás para formar a primeira camada (E_1) e ao calor de adsorção para formar as demais, sendo este igual ao calor latente de liquefação do vapor (E_L), de acordo com a Equação 3.3:

$$C = \exp \left[\frac{-(E_L - E_1)}{RT} \right] \quad (3.3)$$

Para o cálculo do volume e distribuição dos poros é empregado o método proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH), assumindo o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido à medida que a pressão diminui pelo processo de dessorção (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

O volume de microporos e a área externa específica podem ser determinados através do método t-plot. Nesse método, o volume de microporos é calculado através de uma curva da quantidade de gás adsorvido versus t (nm), sendo t a espessura média da camada de N_2 adsorvida (HUDEC et al., 2002). Gráficos desse tipo fornecem informações sobre o tipo de material, a partir do momento em que é traçado uma reta na origem (MINTOVA; CEJKA, 2007).

No presente trabalho, para determinar as propriedades texturais, foi usado o equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020 da Micromeritics. Foram pesadas aproximadamente 0,15 g de amostra, que foi, então, submetida a um tratamento para eliminação de água e impurezas fisissorvidas em seus poros. Durante o tratamento, a amostra foi mantida sob vácuo e foi aquecida até a temperatura de 573 K, permanecendo durante 12 horas sob essas condições. Em seguida, as amostras tratadas foram submetidas à análise, que consiste na adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de 77 K, que é a temperatura de condensação do nitrogênio, obtendo os dados das isotermas de adsorção e dessorção. A partir dos dados das isotermas obtidas, foi determinada a área específica, pelo método BET, o volume de mesoporos, através do método BJH correspondente aos poros cujos diâmetros encontram-se entre 20 e 600 Å, o volume de microporos e a área específica externa, através do método t-plot. As isotermas obtidas podem ser encontradas no Apêndice A.

3.5.3 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) é empregada na caracterização da acidez de sólidos. É uma técnica de custo relativamente baixo, bem estabelecida e que permite obter resultados satisfatórios em curto período de tempo (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Através do método é possível determinar a distribuição de força e a concentração de sítios ácidos presentes na amostra.

Apesar de existirem variações, o método típico envolve a saturação dos sítios ácidos através de uma corrente gasosa de uma base, seguido de um aquecimento sob fluxo de gás inerte. No presente trabalho foi empregado hélio como gás inerte e amônia como base, sendo por isso chamado de TPD-NH₃.

Esse método baseia-se na hipótese de que, em condições de equilíbrio termodinâmico, a temperatura de dessorção da base depende essencialmente da força do sítio ácido sobre o qual a base se adsorveu (FERNANDES, 1996). Assim, quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo. A determinação da quantidade de gás dessorvido e, conseqüentemente, o número de sítios ácidos pode ser

realizada analisando-se o gás que evoluiu da amostra por cromatografia a gás ou espectrometria de massas. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD geradas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

No presente trabalho, para monitorar a corrente de saída, utilizou-se uma Unidade de Sistema Analítico Multipropósito acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo Prisma Plus, modelo QMG220, que foram montados no laboratório de catálise da UFRRJ. Antes da análise, as amostras foram submetidas a tratamento, para retirar possíveis impurezas e umidade retida nos poros das amostras. Durante o tratamento, aproximadamente 0,15 g de amostra foram submetidas a aquecimento, através de uma rampa de aquecimento, até 600 °C, com taxa de 10 °C por minuto e sob fluxo de gás hélio com vazão de 30 cm³/min. A rampa de aquecimento está representada na Figura 3.7. Após o tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura de 100 °C, iniciando-se, então, o processo de adsorção, através da saturação da amostra com NH₃, utilizando-se uma mistura padrão de 5% NH₃/He em base molar, com vazão de 30 mL/min. Em seguida, retirou-se o excesso de NH₃ fisissorvida pela passagem de uma corrente gasosa do gás inerte, hélio. A acidez total será determinada pela quantidade de base adsorvida. Após a adsorção, realizou-se a dessorção da amônia a temperatura programada, com o aquecimento da amostra até a temperatura de 600 °C, com taxa de 10 °C por minuto e sob fluxo do gás inerte (He). Obteve-se a quantidade de base dessorvida em função da temperatura, determinando então a concentração e distribuição de força dos sítios ácidos presentes na amostra.

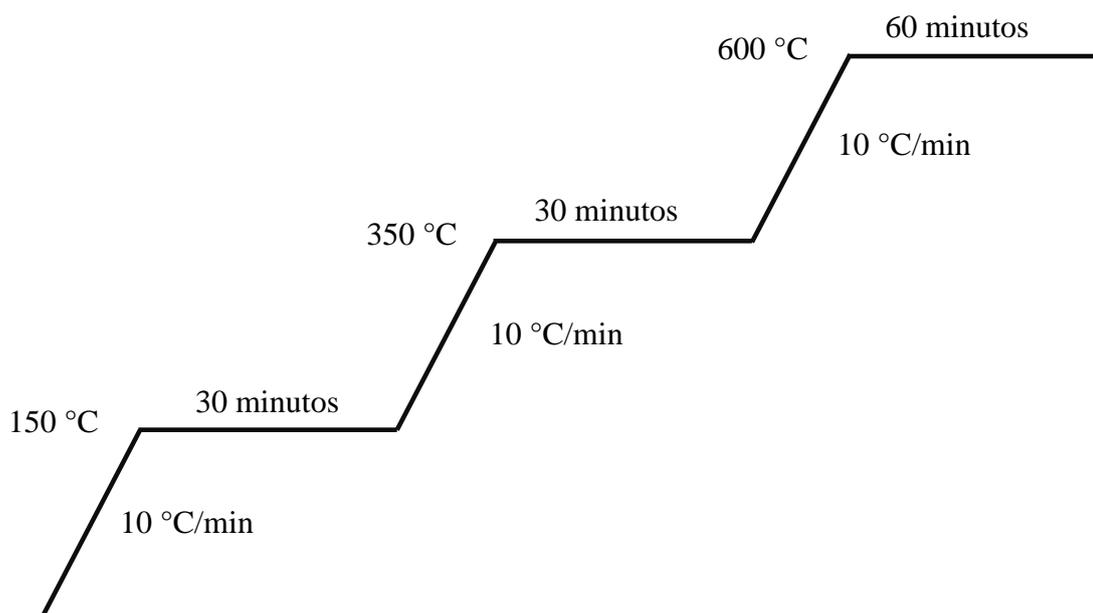


Figura 3.7: Rampa de aquecimento realizada pelo TPD-NH₃ durante o tratamento das amostras.

3.6 TESTE CATALÍTICO

A única maneira de determinar se um material age como um catalisador é testando em uma reação (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). Em um catalisador zeolítico ácido, a atividade e a seletividade de produto dependem da natureza, do número e da

força dos sítios ácidos presentes (TRIANTAFYLLIDIS et al., 2004). Além disso, a forma e o tamanho dos microporos provocam diferentes tipos de seletividades de forma, o que afetam a distribuição dos produtos (CHEN; GARWOOD, 1986). A atividade pode ser definida como o número de moléculas que reagem na unidade de tempo por massa, volume, área superficial ou por centro ativo. Para a mordenita, a taxa de desativação geralmente está associada à obstrução dos poros monodimensionais.

A reação de craqueamento de n-heptano foi realizada como uma reação modelo para determinar a conversão, atividade catalítica e taxa de desativação das amostras, sendo os ensaios realizados de forma similar para todas as amostras. Utilizou-se uma Unidade Sistema Analítico Multipropósito com reator tubular de vidro em forma de U e com leito fixo. A alimentação do reagente foi feita por meio de um saturador, mantido à temperatura de 0 °C por meio de banho de gelo, onde foi borbulhado nitrogênio como gás de arraste. A vazão do gás de arraste foi mantida por um controlador de vazão MKS. A composição dos produtos de reação foi avaliada em linha através de um cromatógrafo a gás (Varian 450-GC) equipado com uma coluna capilar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – PLOT de 30 m x 0,32 mm e um detector de ionização de chama (FID).

As condições de operação foram:

- Vazão de nitrogênio: 60 mL/min;
- Temperatura de reação: 380 °C;
- Vazão molar de alimentação de n-heptano: 0,002 gmol/min;
- Pressão de vapor do n-heptano no saturador: 0,015 (atm);
- Razão molar de nitrogênio/n-heptano: 65,667;
- Velocidade espacial: $2,162 \times 10^{-2}$ g/g.cat.h;

Para o processo de análise, pesou-se aproximadamente 0,15 g de amostra. Primeiramente, para eliminação de impurezas e umidade fisissorvidas nos poros do catalisador, a amostra foi submetida a tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio (60 cm^3/min) à temperatura de 500 °C, com taxa de 8 °C por minuto e seguindo uma rampa de aquecimento, como mostrado na Figura 3.8. Após o tratamento, reduziu-se a temperatura da amostra até a temperatura de reação, que foi de 380 °C. Antes de iniciar a reação, foi coletada uma amostra do reagente (n-heptano) puro, para ser o padrão da composição de saída na ausência da reação e para garantir que o reagente não estava contaminado. A partir do início da reação, foram coletadas 15 amostras dos produtos da reação (composição de saída) em diferentes tempos de: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos, através de uma válvula *multiloop*. Em seguida, cada *loop*, correspondendo a um determinado tempo de corrida, foi analisado por cromatografia a gás.

Foi apresentada a conversão inicial do reagente para o tempo de reação de 2 minutos, além da atividade inicial e a taxa de desativação, determinada pela equação de Voorhies. A conversão para todo o tempo de corrida e a relação obtida pela equação de Voorhies encontra-se no Apêndice B e C, respectivamente.

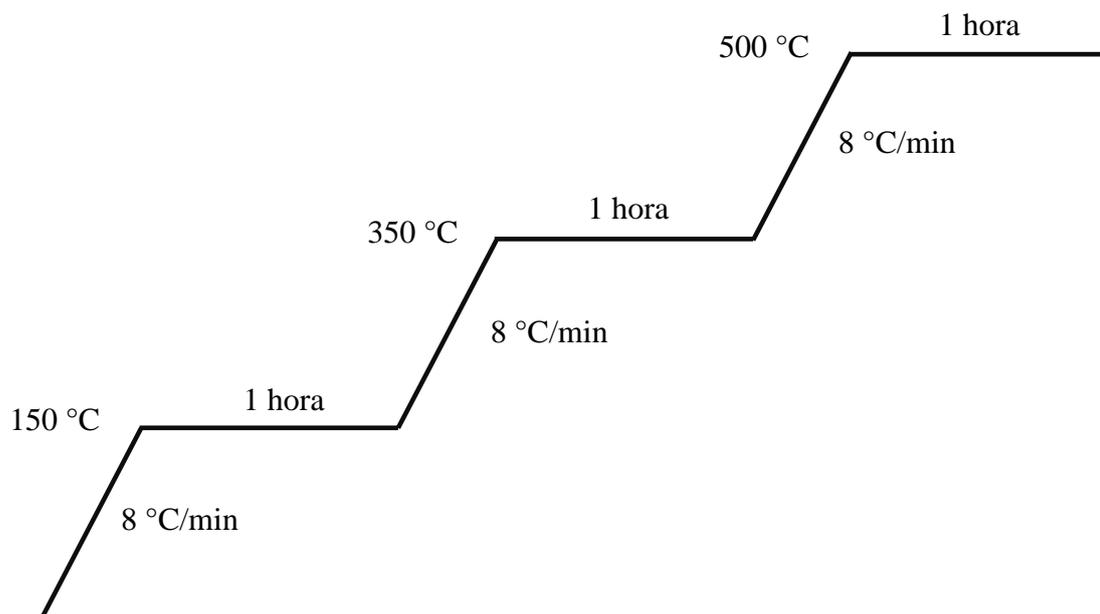


Figura 3.8: Rampa de aquecimento realizada durante o tratamento das amostras para o teste catalítico.

CAPITULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras sintetizadas (meio hidrotérmico e seco) foram submetidas à difratometria de raios X após a síntese, para detectar a formação dos picos característicos da mordenita, após a troca iônica, para verificar a permanência da cristalinidade e da estrutura, e após a calcinação, também para determinar a permanência da cristalinidade e da estrutura. Os difratogramas aqui apresentados foram os obtidos após a calcinação das amostras. As amostras que não apresentaram os picos característicos não foram submetidas às técnicas de caracterização subsequentes.

4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

4.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com o uso de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade estão representados na Figura 4.1. Comparando os difratogramas obtidos com o difratograma característico da mordenita (apresentado na Figura 3.5), é possível confirmar a formação da fase mordenita, variando quanto à intensidade e largura dos picos. Quanto maior a cristalinidade de uma amostra, mais intenso é o sinal e mais estreito é o pico. É observado que a presença do direcionador de mesoporosidade diminui a cristalinidade da amostra, porém, não é observada uma relação direta entre a cristalinidade e a quantidade de direcionador adicionado. Nas amostras HC-0,25 e HC-0,50 é possível observar um pico estranho em aproximadamente 15° . Pela análise dos difratogramas padrão encontrados na literatura, acredita-se que o pico seja referente à fase da analcima, que pode ter sido formada durante a fase de síntese.

Para as amostras sintetizadas na presença do amido como direcionador de mesoporosidade, os difratogramas de raios X, representados na Figura 4.2, apresentaram os picos característicos da mordenita para as amostras com razão molar C/Si até 1, sendo observado pequeno aumento de cristalinidade, porém sem relação direta com a quantidade de direcionador. Para as amostras com razão molar C/Si maior do que 1, foi observada fase amorfa. Entende-se que uma grande quantidade de amido interfere na formação da estrutura mordenita, dificultando, inclusive, a homogeneização dos reagentes na fase de mistura.

Os difratogramas das amostras sintetizadas com o uso de carboximetilcelulose como direcionador de mesoporosidade estão apresentados na Figura 4.3. Foi observada a presença dos picos característicos da mordenita para todas as amostras, porém, verificou-se a diminuição da cristalinidade nas amostras sintetizadas na presença do direcionador.

Na Figura 4.4, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras obtidas na presença do negro de fumo. Observa-se, em todas as amostras, a formação dos picos característicos da mordenita. Pode ser observada ainda uma menor cristalinidade para as amostras sintetizadas na presença do direcionador, quando comparadas à amostra padrão, com exceção da amostra HN-4,71. Porém, não é observada uma variação uniforme da cristalinidade, não sendo possível relacionar-la à quantidade de negro de fumo usada.

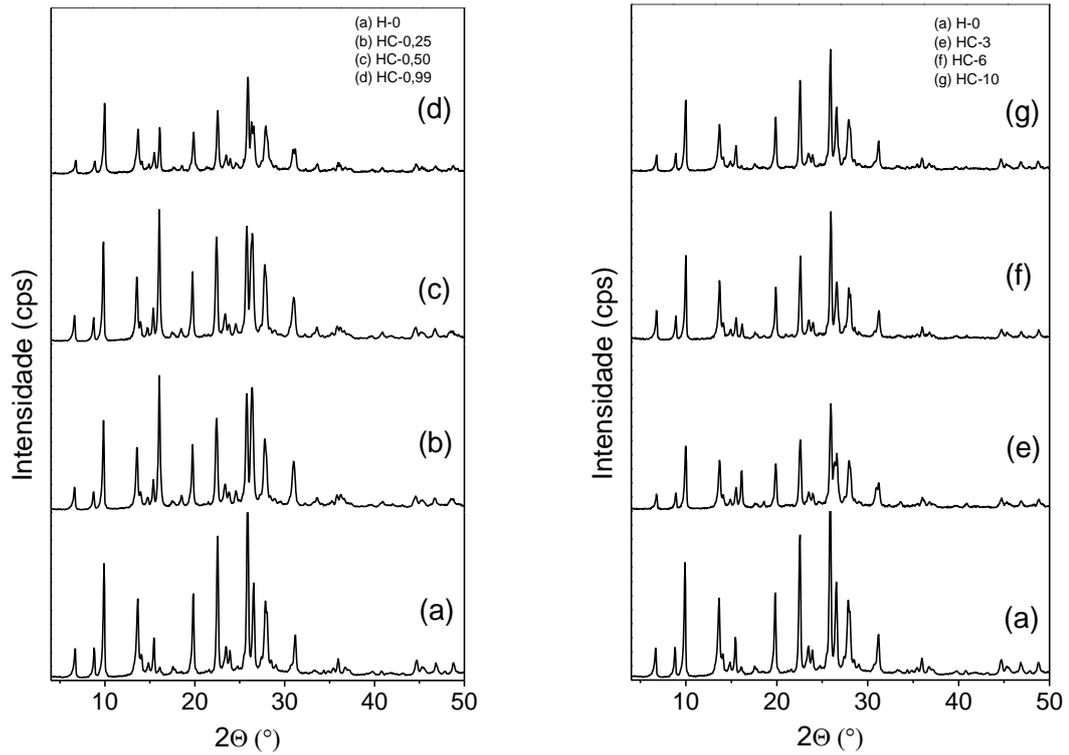


Figura 4.1: Difratogramas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

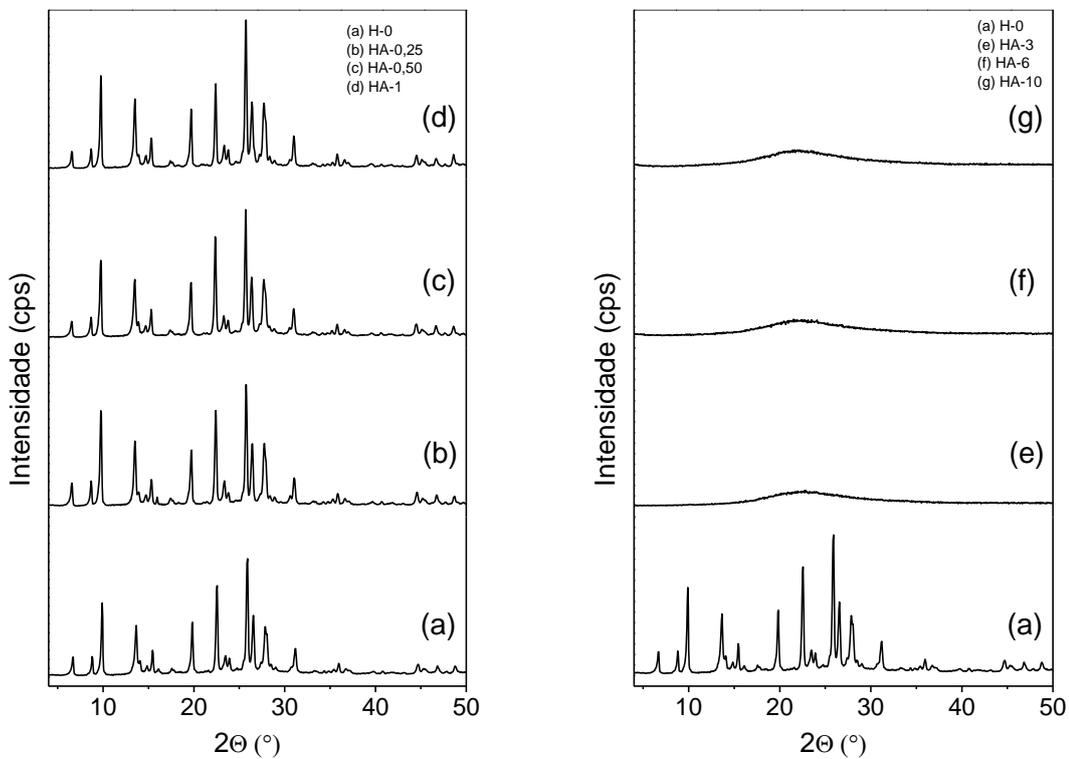


Figura 4.2: Difratogramas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.

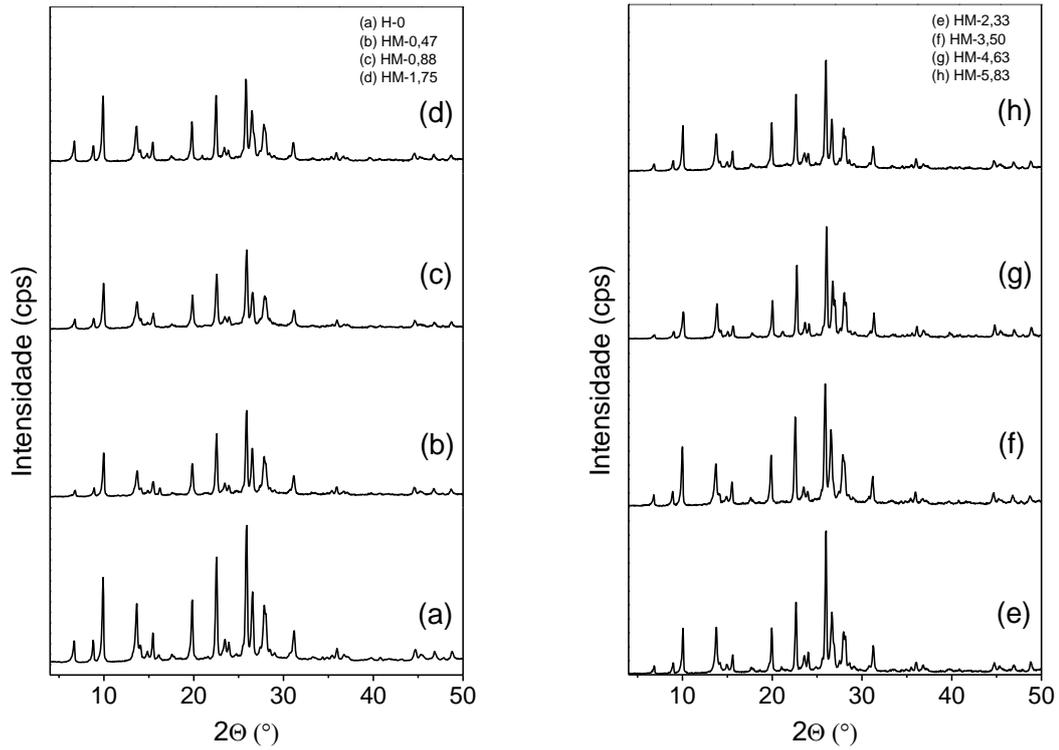


Figura 4.3: Difratomogramas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

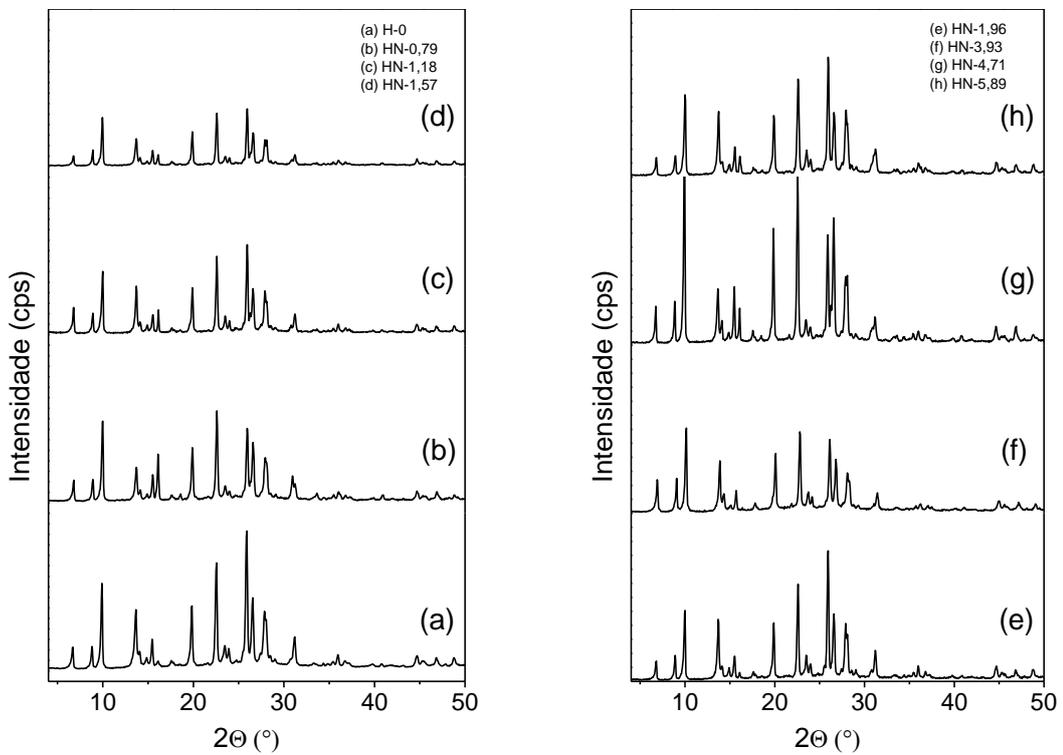


Figura 4.4: Difratomogramas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Comparando os difratogramas obtidos para a amostra padrão e para as amostras contendo diferentes direcionadores de mesoporosidade, observa-se a diminuição da cristalinidade para a maioria das amostras sintetizadas na presença do direcionador. As amostras contendo carboximetilcelulose apresentaram os menores valores de cristalinidade e os valores mais próximos ao encontrado pela amostra padrão foram obtidos para as amostras sintetizadas na presença do carvão ativado. Um aumento da cristalinidade foi observado apenas em algumas amostras sintetizadas na presença do negro de fumo.

4.1.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Wang (WANG et al., 2014) produziu ZSM-5 contendo mesoporos, e pelas isotermas obtidas verificou uma mistura entre o tipo I e IV, indicando a presença de microporos e mesoporos, observou também aumento na área específica BET, atribuído ao aumento no volume de mesoporos, porém, o ganho de mesoporosidade foi acompanhado de diminuição no volume de microporos e área superficial externa.

Pelas análises realizadas, foram obtidas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Apêndice A) do tipo I, característica de materiais contendo apenas microporos, indicando que não ocorreu a formação de mesoporos em quantidade significativa. Através das isotermas, foram determinadas as áreas específicas e os volumes de poros das amostras. Para a mordenita, a área específica BET encontrada na literatura varia em torno de 400 m²/g, o volume teórico de microporos é 0,21 cm³/g, e, para ser considerada mesoporosa, o volume específico de mesoporos de um material deve ser igual ou maior do que 0,2 cm³/g.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados da análise textural das amostras obtidas com o uso de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade. As amostras HC-0,25 e HC-0,50 apresentaram grande redução da área específica externa e do volume de microporos, o que indica que ocorreu obstrução dos poros, devido à estrutura de poros monodimensionais característicos da mordenita, indo de acordo com o observado por Wang. Para as amostras com razão molar de C/Si igual ou maior a 0,99, foi observado aumento significativo no volume de mesoporos, comparado à amostra padrão, mantendo alto também o volume de microporos, divergindo dos resultados obtidos por Wang, uma vez que o ganho de mesoporosidade não diminuiu o volume de microporos.

A amostra HC-10 apresentou melhor relação entre as áreas e os volumes de microporos e mesoporos obtido, sendo também a que apresentou maior volume de mesoporo dentre as amostras apresentadas neste trabalho. Com exceção da amostra HC-6, as amostras apresentaram volume de microporos inferiores ao teórico para a estrutura da mordenita, apesar dos resultados de DRX indicarem alta cristalinidade. Isso indica que essa menor microporosidade pode ser devido a bloqueios dos poros monodimensionais da mordenita, nos quais uma pequena quantidade de material é suficiente para reduzir significativamente o volume de microporos. Em geral, é possível observar o aumento do volume de mesoporos com o uso do direcionador, porém os valores são inferiores ao definido para materiais mesoporosos ($\geq 0,2$).

Para as amostras sintetizadas na presença do amido, os resultados obtidos pela análise textural encontram-se na Tabela 4.2. Para as amostras sintetizadas na presença do direcionador de mesoporosidade, observa-se que a área específica externa variou pouco, comparada à amostra padrão, assim como o volume de microporos. A área específica BET aumentou pouco nas amostras sintetizadas na presença do amido, em concordância com os resultados observados por Wang. O volume de mesoporos aumentou somente para a amostra

HA-1, porém, o valor obtido foi menor do que o necessário para ser definido como material mesoporoso. Nessas amostras, os volumes de microporos ficaram próximos do valor teórico para a mordenita, indicando alta cristalinidade e ausência de materiais bloqueando os poros.

Tabela 4.1: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
H-0	391	23,3	0,172	0,006
HC-0,25	255	2,4	0,118	0,005
HC-0,50	289	11,6	0,130	0,003
HC-0,99	335	26,7	0,144	0,023
HC-3	327	25,7	0,141	0,019
HC-6	495	18,8	0,223	0,045
HC-10	390	31,8	0,168	0,048

Tabela 4.2: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
H-0	391	23,3	0,172	0,006
HA-0,25	414	25,2	0,182	0,004
HA-0,50	405	17,7	0,181	0,002
HA-1	423	22,3	0,188	0,008

Os resultados obtidos pela análise textural das amostras sintetizadas na presença do CMC estão apresentados na Figura 4.3. As amostras HM-0,47, HM-4,63 e HM-5,83 apresentaram área externa e volume de microporos menores do que os obtidos para a amostra padrão. Além de baixos valores para a área externa e volume de microporos, a amostra HM-5,83 apresentou também baixa área específica BET e todas essas propriedades reduzidas podem ser devido a bloqueio dos poros da mordenita. A amostra HM-3,50 apresentou maior volume de mesoporos, porém a área externa não diminuiu, como observado por Wang em seus experimentos. O volume de microporos não apresentou variação significativa.

Tabela 4.3: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
H-0	391	23,3	0,172	0,006
HM-0,47	395	9,9	0,180	0,005
HM-0,88	415	30,5	0,180	0,017
HM-1,75	379	24,2	0,166	0,015
HM-2,33	370	28,9	0,162	0,017
HM-3,50	389	25,6	0,170	0,019
HM-4,63	388	16,9	0,174	0,002
HM-5,83	334	12,2	0,150	0,004

Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados obtidos pela análise textural das amostras sintetizadas com o negro de fumo como direcionador de mesoporosidade. Comparando à amostra padrão, observa-se que a área específica externa aumentou consideravelmente para a maioria das amostras sintetizadas na presença do direcionador, atingindo o máximo para a amostra HN-3,93, que também foi o máximo encontrado para todas as amostras sintetizadas em meio hidrotérmico. Comparando aos resultados obtidos por Wang, era esperado que essa amostra apresentasse menor volume de área específica externa, devido ao maior volume de mesoporos encontrado e à redução no volume de microporos. A maioria das amostras apresentou volume de microporos próximo ao da amostra padrão e em todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador é possível observar aumento, mesmo que pequeno, no volume de mesoporos. Porém, os valores encontrados foram inferiores ao definido pela literatura para materiais mesoporosos.

Tabela 4.4: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
H-0	391	23,3	0,172	0,006
HN-0,79	390	28,6	0,169	0,007
HN-1,18	404	28,4	0,176	0,017
HN-1,57	411	33,4	0,176	0,014
HN-1,96	409	24,0	0,181	0,010
HN-3,93	328	44,8	0,132	0,042
HN-4,71	371	23,0	0,163	0,012
HN-5,89	363	22,5	0,159	0,009

Pelos resultados apresentados é possível detectar o aumento no volume de mesoporos para a maioria das amostras sintetizadas hidrotermicamente na presença dos direcionadores de mesoporosidade. No entanto, os níveis de mesoporosidade obtidos foram relativamente baixos. Os volumes de microporos encontrados foram menores do que o valor teórico para a mordenita (0,21 m³/g), mesmo para as amostras que apresentaram difratogramas de raios X típicos de uma mordenita com boa cristalinidade. No entanto, devido ao sistema de poros monodimensionais da mordenita serem altamente sensíveis a bloqueios, é comum amostras de mordenita com boa cristalinidade apresentarem valores relativamente baixos de microporosidade.

4.1.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)

Os perfis de TPD/NH₃ obtidos apresentaram apenas um pico em aproximadamente 250 °C. Para todas as amostras sintetizadas hidrotermicamente, é possível observar que a dessorção de amônia iniciou-se em aproximadamente 150 °C e apresentou término em aproximadamente 450 °C. A maioria dos sítios ácidos observados encontra-se na região de baixa temperatura, sendo então considerados sítios ácidos fracos. Não foi observada a formação de picos referentes aos sítios ácidos fortes (acima de 320 °C). Algumas amostras apresentaram pequenas elevações em temperaturas acima de 450 °C, o que pode indicar a

decomposição de algum composto, provavelmente resquício do direcionador de mesoporosidade.

As curvas de dessorção a temperatura programada das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença do carvão ativado estão representadas na Figura 4.5. Observa-se que a área sob a curva de dessorção tende a diminuir com o aumento da quantidade de direcionador de mesoporosidade, com exceção da amostra HC-3,00, indicando uma diminuição na quantidade de sítios ácidos.

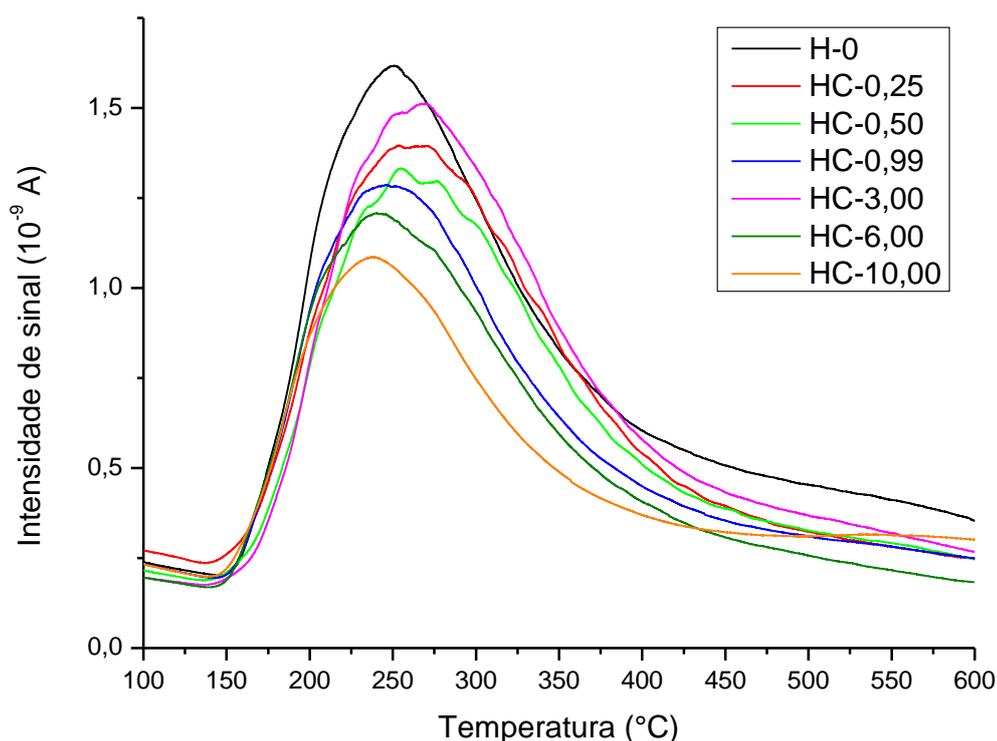


Figura 4.5: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

As curvas de dessorção obtidas para as amostras sintetizadas na presença do amido estão representadas na Figura 4.6. Todas as amostras apresentaram áreas sob a curva de dessorção próximas, o que indica que as amostras apresentaram propriedades ácidas similares. As amostras sintetizadas na presença do amido como direcionador apresentaram redução na quantidade de sítios ácidos, quando comparadas à distribuição de forças obtidas pela amostra padrão. Não foi possível determinar um comportamento direto entre a diminuição sob a área do gráfico e a quantidade de direcionador de mesoporosidade usada.

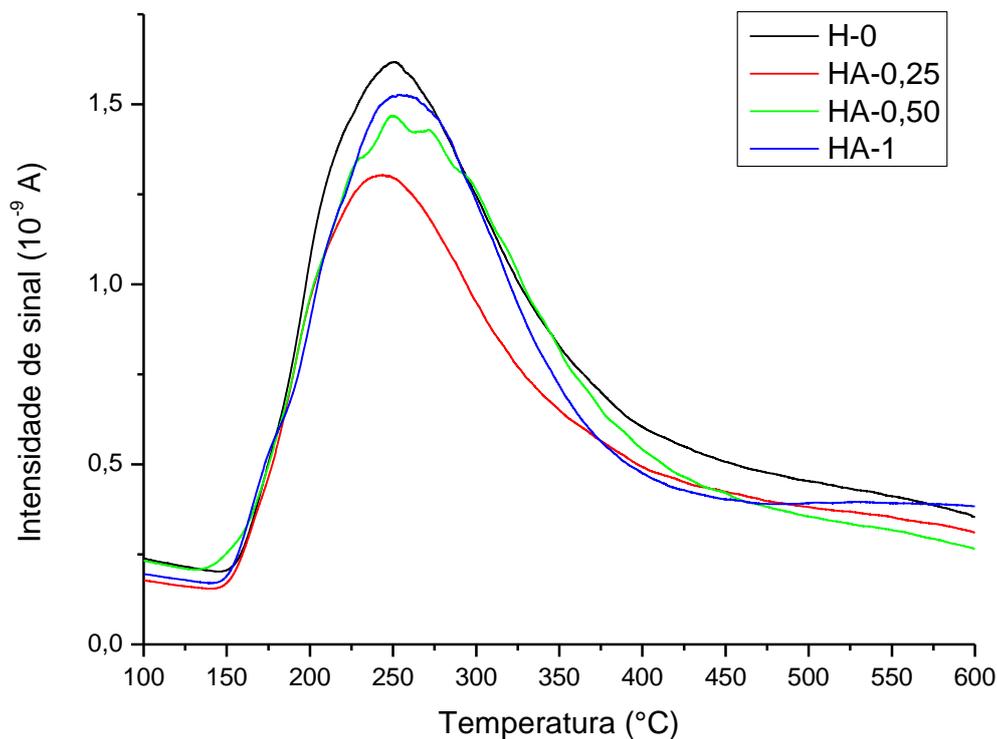


Figura 4.6: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.

As curvas de dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC estão representadas na Figura 4.7. As amostras HM-0,47, HM-3,50 e HM-4,63 apresentaram elevações em temperaturas mais elevadas, sendo mais acentuada na primeira amostra. Tais elevações podem indicar a decomposição de componentes da amostra, que, provavelmente, são resquícios do direcionador de mesoporosidade não eliminados durante a calcinação. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram menor área sob as curvas de dessorção, indicando a menor presença de sítios ácidos. Não é possível determinar uma relação entre a quantidade de direcionador utilizado e a quantidade de sítios ácidos obtidos.

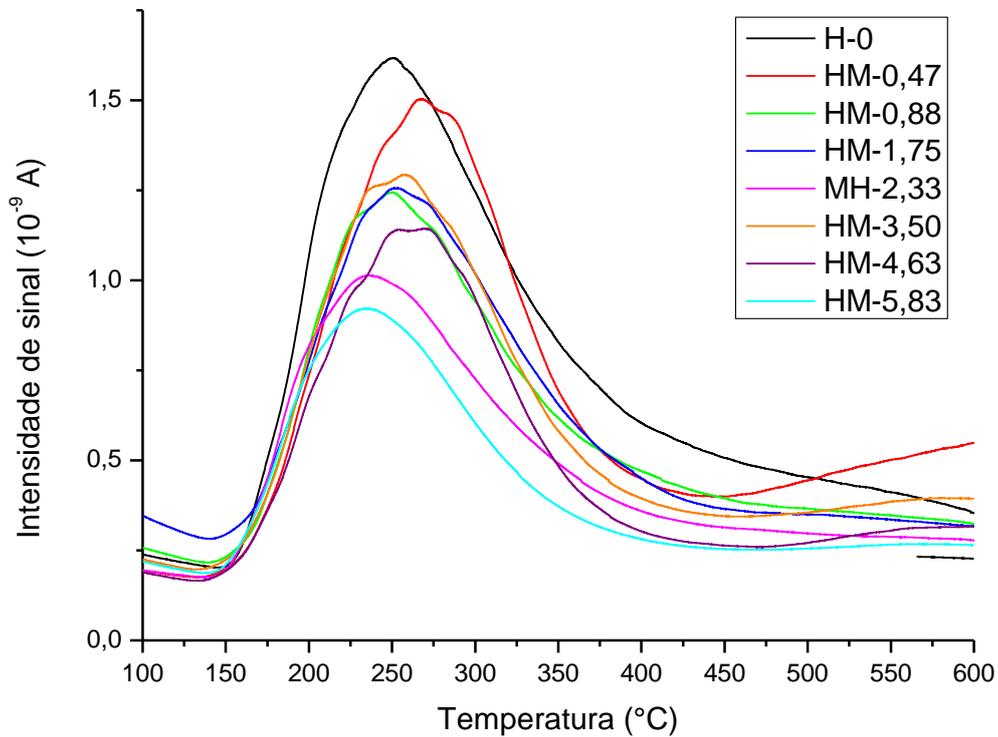


Figura 4.7: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Na Figura 4.8 estão representadas as curvas de dessorção obtidas para as amostras sintetizadas na presença de negro de fumo. Com exceção da amostra padrão e a HN-3,93, as amostras apresentaram perfis de dessorção de NH_3 semelhantes, indicando a presença de propriedades ácidas similares. Não foi possível determinar um comportamento direto entre a quantidade de direcionador de mesoporosidade e a variação na intensidade do sinal. A amostra HN-3,93 apresentou área sob a curva de dessorção extremamente baixa, o que pode indicar falta de acesso aos sítios ácidos, o que pode ser explicado pelo baixo volume de microporos associado à baixa área específica BET obtidos. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram menor quantidade de sítios ácidos.

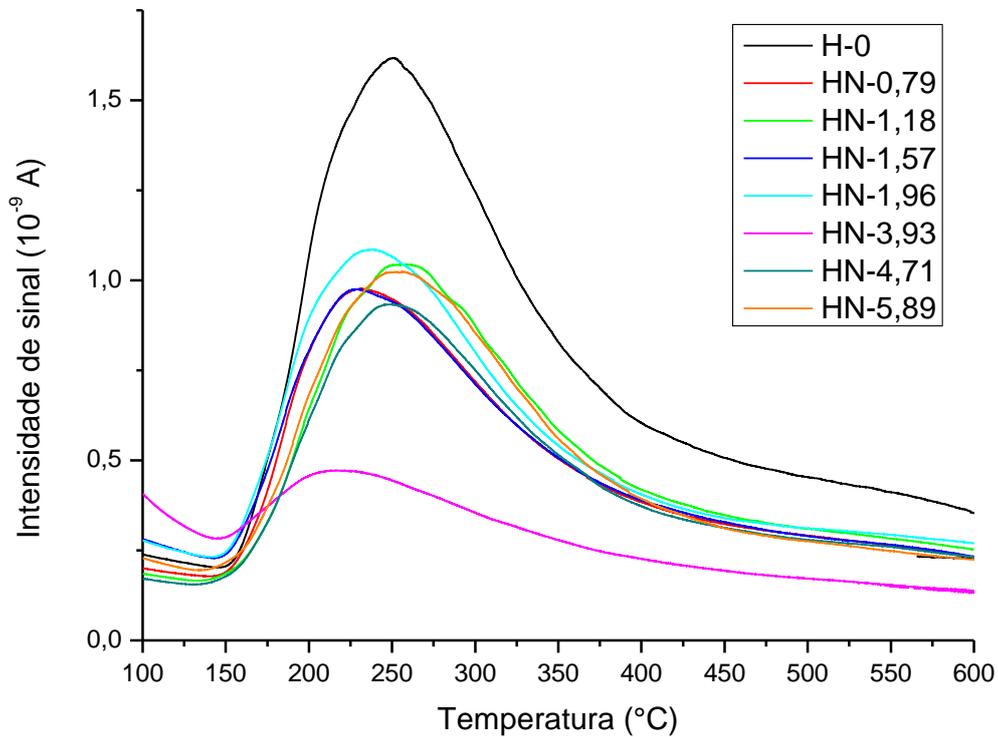


Figura 4.8: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Os dados de acidez das amostras produzidas por síntese hidrotérmica foram obtidos pela diferença entre as quantidades de NH_3 adsorvidas e encontram-se na Tabela 4.5. A variação na acidez pode estar relacionada aos volumes de mesoporo e microporos, e um aumento na acidez pode estar relacionado à maior acessibilidade aos centros ácidos. Para a maioria das amostras, o uso de direcionador de mesoporosidade não alterou significativamente a acidez das amostras. Porém, as amostras HA-1, HM-0,47, HM-0,88, HM-1,75 e HM-3,50 apresentaram aumento considerável na acidez em relação à obtida para a amostra padrão, enquanto a amostra HN-3,93 apresentou variação na linha de base e acidez muito baixa, o que pode indicar obstrução dos poros.

Tabela 4.5: Acidez das amostras produzidas através da síntese hidrotérmica.

Amostra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3$)
H-0	1646
HC-0,25	1435
HC-0,50	1299
HC-0,99	1556
HC-3	1497
HC-6	1525
HC-10	1775
HA-0,25	1448
HA-0,50	1450
HA-1	1827
HM-0,47	2861
HM-0,88	2038
HM-1,75	2103
HM-2,33	1958
HM-3,50	2151
HM-4,63	1953
HM-5,83	1620
HN-0,79	1612
HN-1,18	1911
HN-1,57	1647
HN-1,96	1941
HN-3,93	507
HN-4,71	1672
HN-5,89	1655

4.1.4 Teste Catalítico

Para as amostras sintetizadas na presença do carvão ativado como direcionador de mesoporosidade, as conversões iniciais obtidas estão representadas na Figura 4.9, e na Tabela 4.6 estão apresentadas as atividades iniciais e as taxas de desativação. Observa-se que todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram maior conversão, atividade inicial e taxa de desativação do que a amostra padrão (HC-0), sintetizada sem o uso de direcionador. É possível perceber uma tendência de aumento na conversão e na atividade inicial com o aumento da quantidade de direcionador usado, até a amostra com razão molar de C/Si igual a 6, que foi a que apresentou maior conversão e atividade inicial. Essa amostra apresentou, pela análise textural, área específica BET e volume de microporos maiores do que o teórico, além de significativo aumento no volume de mesoporos, comparado à amostra padrão, o que justificaria a maior conversão e atividade inicial encontradas. Para a amostra com maior razão molar de C/Si, HC-10, observou-se a diminuição tanto da conversão quanto da atividade. Os valores de taxa de desativação obtidos encontram-se muito próximos, sendo possível observar um aumento com o uso do direcionador de mesoporosidade, alcançando maior valor para a amostra HC-0,50. Este aumento observado pode ser devido a diferenças no nível de conversão.

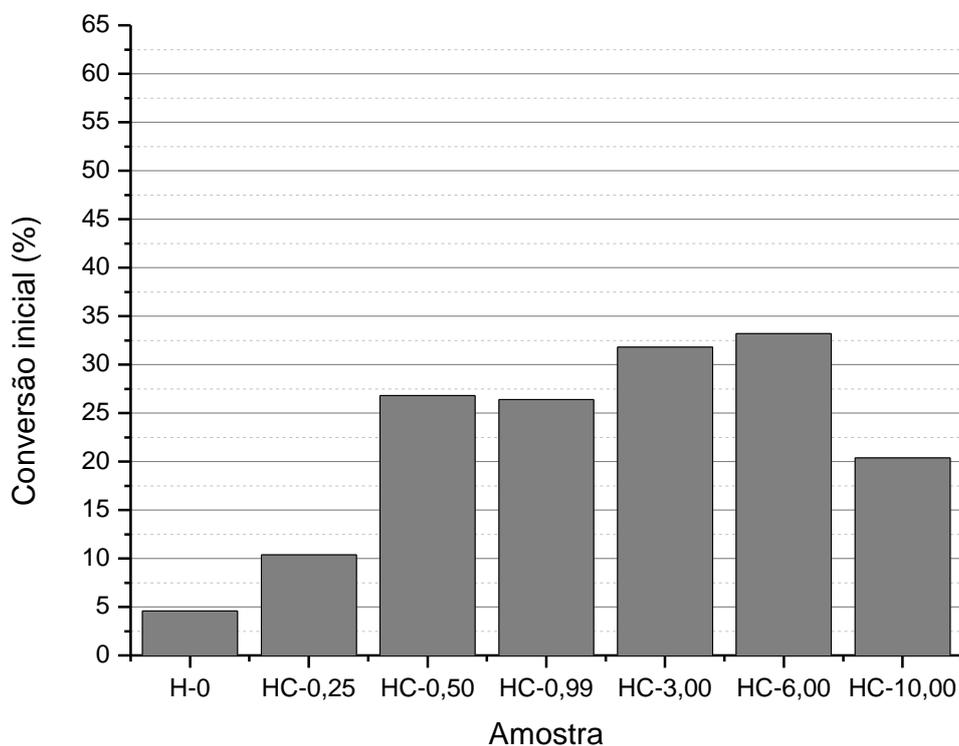


Figura 4.9: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.6: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de carvão ativado.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g.min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
H-0	0,28	0,17
HC-0,25	0,62	0,23
HC-0,50	1,28	0,35
HC-0,99	1,27	0,32
HC-3	1,63	0,26
HC-6	1,77	0,32
HC-10	0,97	0,20

Na Figura 4.10, estão representadas as conversões iniciais obtidas para as amostras sintetizadas na presença do amido como direcionador de mesoporosidade, enquanto as atividades iniciais e as taxas de desativação estão apresentadas na Tabela 4.7. Observa-se pequeno aumento na conversão do n-heptano em todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador, quando comparadas à amostra padrão. A amostra HA-0,25 apresentou maior atividade inicial do que a amostra HA-1, apesar dessa ser a amostra com maior acidez, área específica BET e volume de microporos e mesoporos, dentre as amostras sintetizadas na presença do amido em meio hidrotérmico.

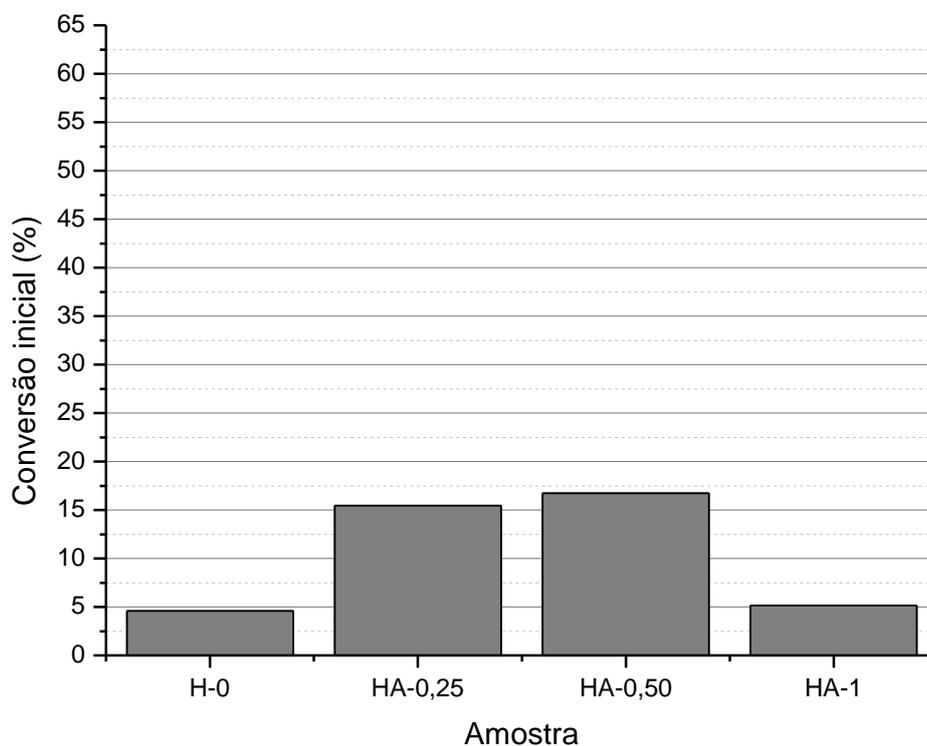


Figura 4.10: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.7: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de amido.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g/min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
H-0	0,28	0,17
HA-0,25	0,80	0,35
HA-0,50	0,71	0,36
HA-1	0,30	0,11

Para as amostras sintetizadas na presença do CMC como direcionador de mesoporosidade, as conversões obtidas estão representadas na Figura 4.11, e as atividades iniciais e as taxas de desativação na Tabela 4.8. Com exceção da amostra HM-5,83, todas as amostras contendo o direcionador de mesoporosidade apresentaram maior conversão do n-heptano e da atividade inicial, quando comparadas à amostra padrão. A amostra HM-0,47 apresentou conversão e atividade inicial mais do que seis vezes maior do que as obtidas pela amostra padrão, o que pode ser explicado pela maior acidez associada à maior área específica externa e volume de microporos apresentados por essa amostra.

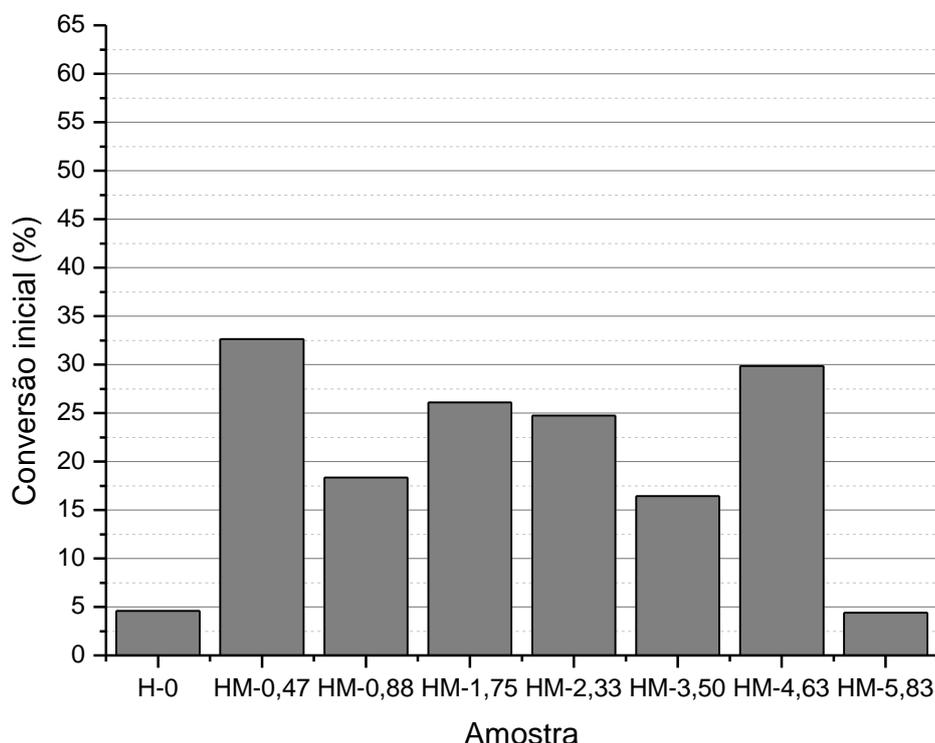


Figura 4.11: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.8: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de CMC.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g/min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
H-0	0,28	0,17
HM-0,47	1,58	0,34
HM-0,88	0,79	0,20
HM-1,75	1,25	0,40
HM-2,33	1,22	0,37
HM-3,50	0,70	0,26
HM-4,63	1,46	0,39
HM-5,83	0,18	0,14

As conversões do n-heptano obtidas para as amostras sintetizadas na presença do negro de fumo como direcionador de mesoporosidade estão representadas na Figura 4.12, e as atividades iniciais e taxas de desativação na Tabela 4.9. Moushey e colaboradores (MOUSHEY et al., 2008) observaram aumento da atividade catalítica em zeólitas sintetizadas na presença de negro de fumo, e atribuíram esse aumento à redução da resistência à transferência de massa pela presença de mesoporos. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram maior conversão inicial e atividade inicial, quando comparadas à amostra padrão. A amostra HN-3,93 apresentou baixa conversão e atividade

inicial, o que vai de acordo com a baixa acidez encontrada pela análise em TPD-NH₃. Essa amostra apresentou também menor taxa de desativação, o que é justificado pelo maior volume de mesoporos dessa amostra e pelo fato da conversão ter sido mais baixa.

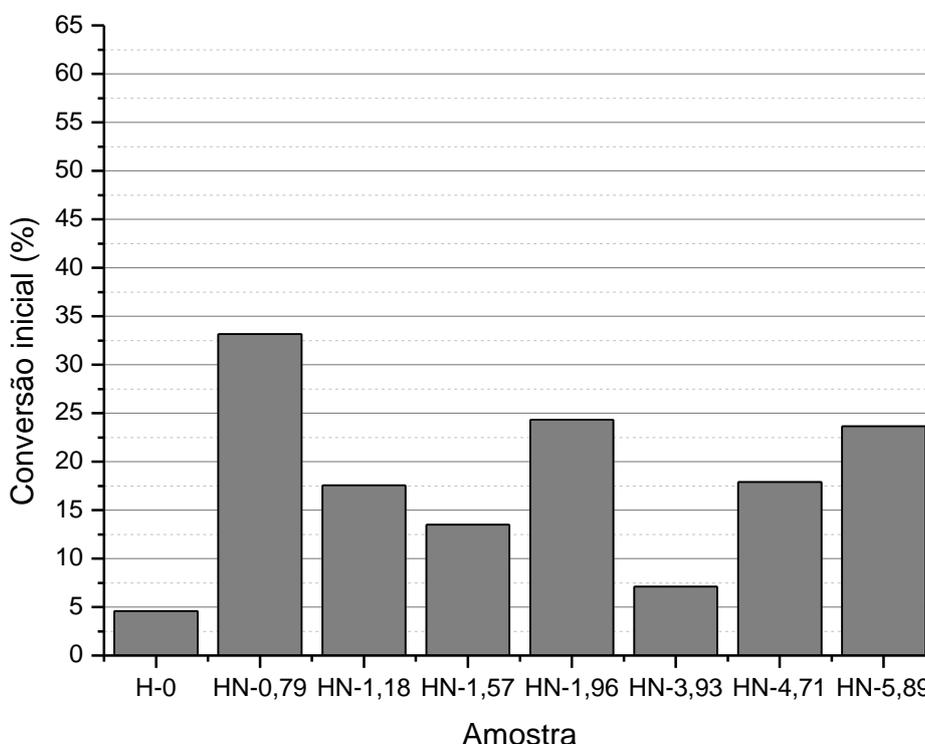


Figura 4.12: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.9: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio hidrotérmico e na presença de negro de fumo.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g/min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
H-0	0,28	0,17
HN-0,79	1,66	0,41
HN-1,18	0,75	0,39
HN-1,57	0,58	0,39
HN-1,96	1,18	0,49
HN-3,93	0,30	0,10
HN-4,71	0,78	0,38
HN-5,89	1,13	0,43

De forma geral, analisando os resultados obtidos pelo teste catalítico, pode-se concluir que os níveis de mesoporosidade obtidos não foram significantes para influenciar na taxa de desativação. Porém, as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram maior conversão inicial e atividade inicial do que a amostra padrão.

4.2 SÍNTESE SECA

4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras obtidas por síntese seca com o uso de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade estão representados na Figura 4.13. Com exceção da amostra SC-1-5D, pode ser observada a formação dos picos característicos da mordenita e a variação da cristalinidade tanto em função do tempo de síntese quanto da quantidade de direcionador usado, porém, não é possível determinar uma relação entre a variação da cristalinidade e a quantidade de direcionador. A amostra SC-1-5D apresentou difratograma de raios X indicando ser esta uma fase amorfa, que pode ser atribuída a problemas experimentais, como a falha no fechamento da autoclave.

As amostras sintetizadas na presença do amido não formaram a estrutura mordenita, apresentando fase amorfa, como representado na Figura 4.14. Acredita-se que a dificuldade em incorporar o amido ao gel de síntese seco e a alta dureza do gel obtido após a fase de secagem, o que dificultou a pulverização do material a ser adicionado nas autoclaves especiais, interferiu na formação da estrutura desejada, resultando em fase amorfa. Observações semelhantes não foram encontradas na literatura. As amostras que não apresentaram a estrutura desejada não foram submetidas às outras técnicas de caracterização.

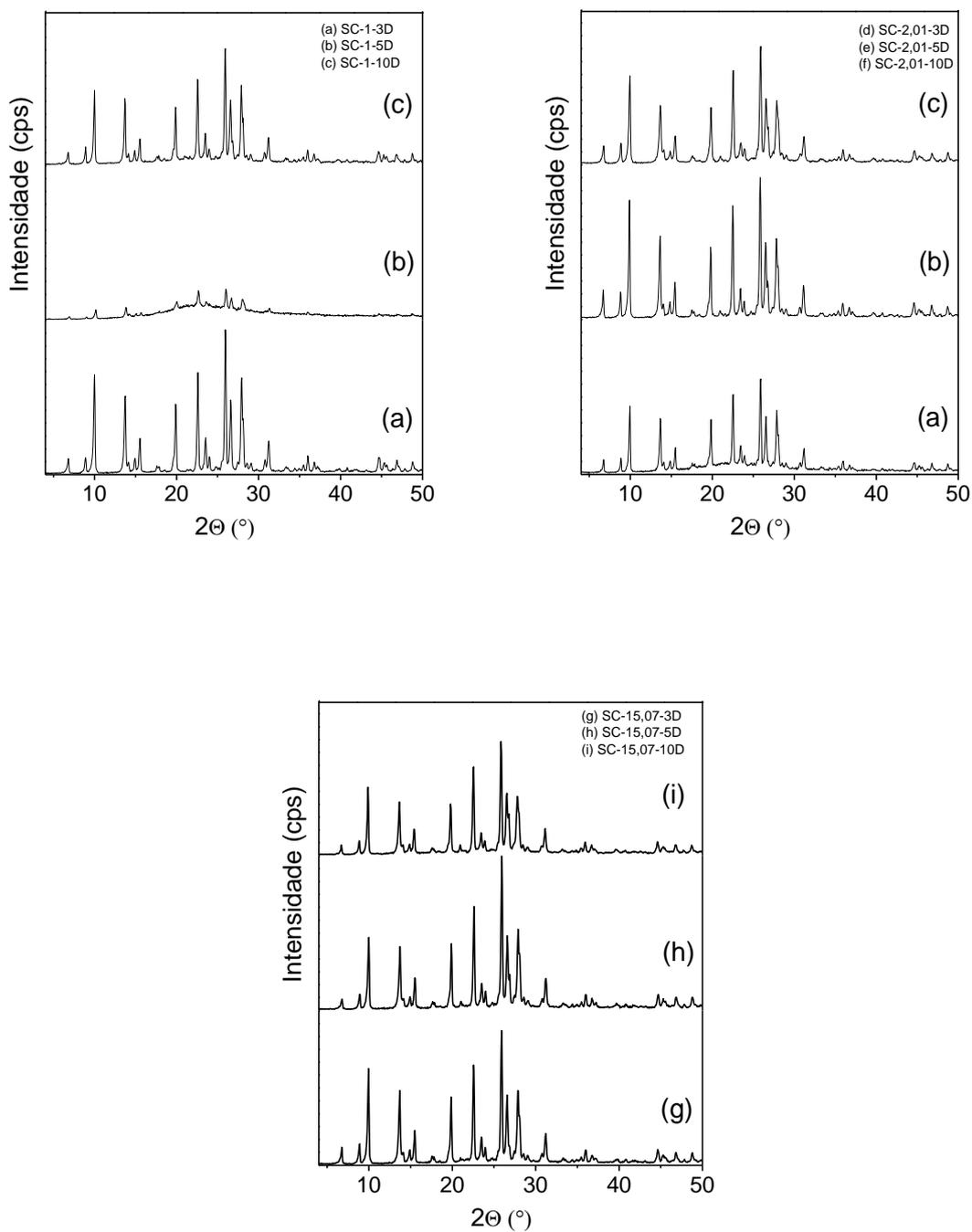


Figura 4.13: Difratomogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

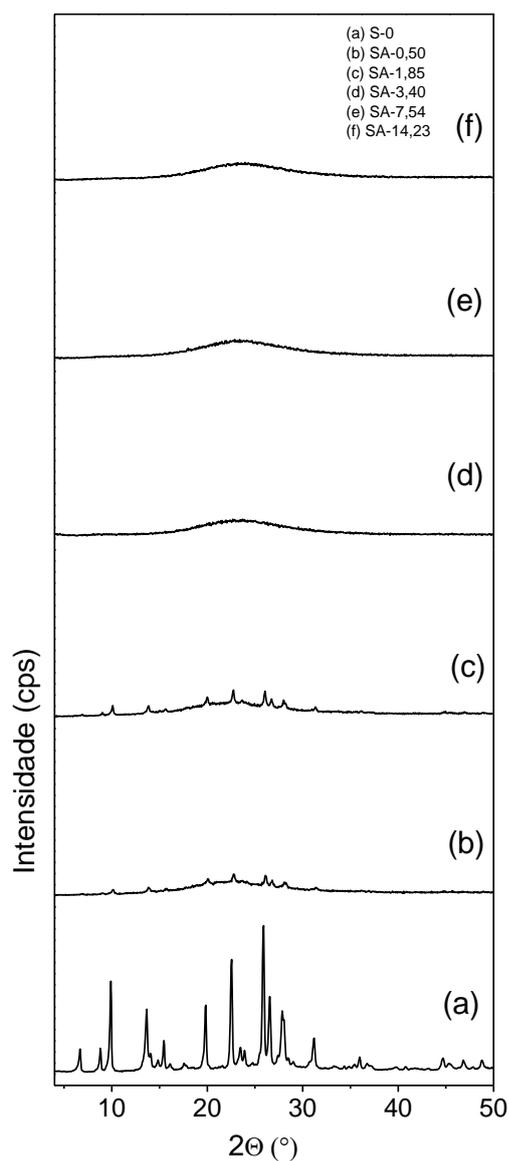


Figura 4.14: Difratogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de amido como direcionador de mesoporosidade.

Os difratogramas das amostras obtidas na presença do CMC como direcionador de mesoporosidade estão representados na Figura 4.15. Todas as amostras apresentaram os picos característicos da mordenita, sendo possível observar variação da cristalinidade com o uso do direcionador de mesoporosidade. As amostras SM-0,56, SM-0,84 e SM-1,12 apresentaram aumento da cristalinidade, quando comparadas à amostra padrão.

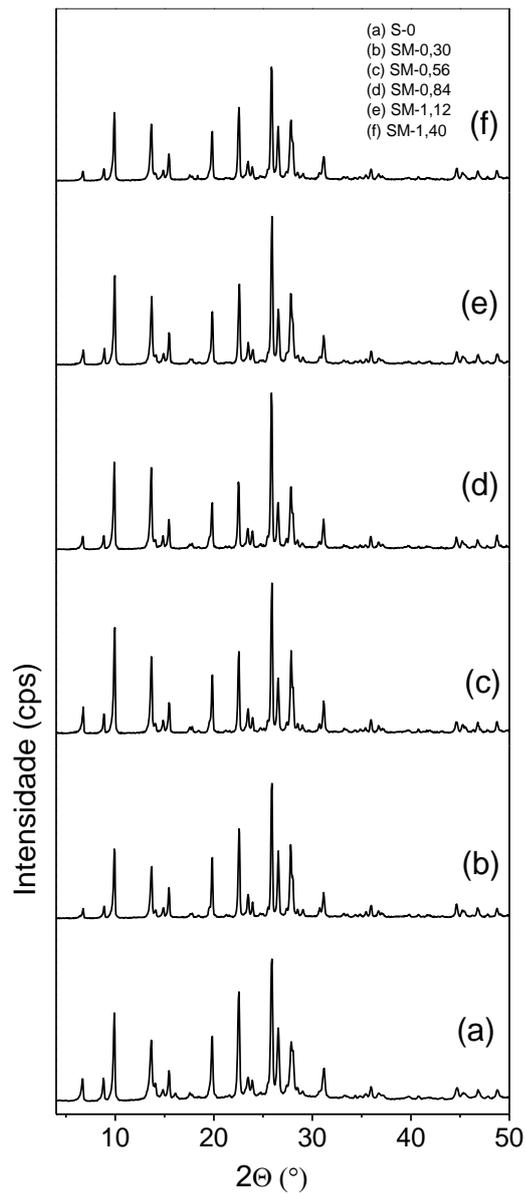


Figura 4.15: Difratoogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Para as amostras sintetizadas na presença do negro de fumo, os difratoogramas obtidos, representados na Figura 4.16, apresentam os picos característicos da mordenita. Observa-se diminuição na cristalinidade em todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador.

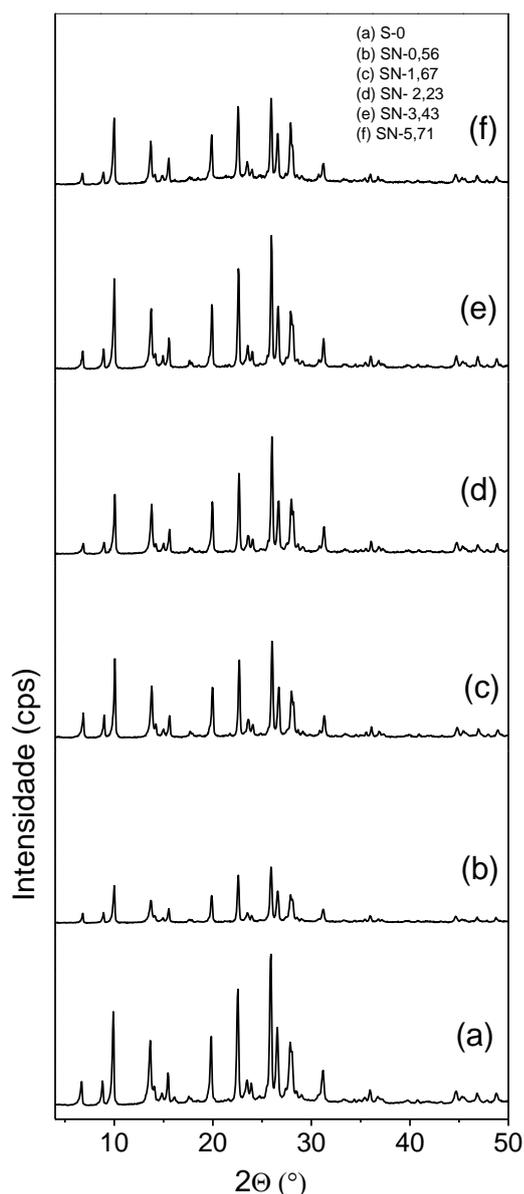


Figura 4.16: Difratogramas das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Comparando os difratogramas obtidos para a amostra padrão e para as amostras contendo diferentes direcionadores de mesoporosidade, observa-se a diminuição da cristalinidade para a maioria das amostras sintetizadas na presença do direcionador. As amostras sintetizadas na presença do negro de fumo apresentaram os menores valores de cristalinidade e os valores mais próximos ao encontrado pela amostra padrão foram obtidos para as amostras sintetizadas na presença do carvão ativado e do CMC.

4.2.2 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Foram obtidas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Apêndice A) do tipo I, característica de materiais microporosos. Através das isotermas, foram determinadas as áreas específicas e os volumes de poros das amostras. Os resultados da análise textural das amostras

obtidas através da síntese em meio seco e na presença do carvão ativado como direcionador de mesoporosidade estão dispostos na Tabela 4.10. Para este caso, as amostras foram avaliadas em relação ao tempo de síntese e à quantidade de direcionador empregado.

Em relação ao tempo de síntese, é possível observar variações quanto à área específica BET e externa, porém, como ocorreu um erro experimental na amostra SC-1-5D, não é possível determinar uma tendência de comportamento para essas propriedades. A amostra SC-2,01-3D apresentou o maior volume de mesoporos para esse grupo de amostra, além de área específica BET e externa e volume de microporos iguais ou próximos aos encontrados para a amostra padrão.

Quanto à variação da quantidade de direcionador de mesoporosidade, para a síntese de 3 dias, observa-se o aumento de todas as propriedades para as amostras SC-1-3D e SC-15,07-3D. De acordo com as observações obtidas por Wang, o aumento do volume de mesoporos levaria à diminuição do volume de microporos e da área específica externa, porém, tal comportamento não foi observado para essas amostras. A amostra SC-2,01-3D apresentou baixo valor de área específica BET e externa e volume de microporos, apesar de apresentar o maior volume de mesoporos para esse grupo de amostra, o que pode indicar obstrução dos poros, visto que a amostra apresentou boa cristalinidade pela análise em DRX.

Para as amostras com tempo de síntese de 10 dias, observa-se aumento do volume de mesoporos o aumento da quantidade de carvão ativado empregado. A amostra SC-1-10D apresentou menor área específica BET e externa e volume de microporos do que a amostra padrão, o que pode indicar obstrução dos poros monodimensionais da mordenita. As outras amostras com tempo de síntese de 10 dias apresentaram propriedades texturais próximas às obtidas para a amostra padrão, com exceção do volume de mesoporos.

Tabela 4.10: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
S-0	391	23,3	0,172	0,006
SC-1-3D	440	21,9	0,196	0,002
SC-1-10D	315	16,3	0,140	0,008
SC-2,01-3D	251	17,3	0,110	0,034
SC-2,01-5D	391	23,2	0,172	0,014
SC-2,01-10D	389	26,1	0,170	0,010
SC-15,07-3D	412	27,2	0,180	0,017
SC-15,07-5D	414	26,2	0,182	0,019
SC-15,07-10D	387	23,1	0,171	0,027

Na Tabela 4.11 encontram-se os resultados obtidos pela análise textural das amostras sintetizadas na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade. Observa-se que todas as amostras obtidas com a presença de CMC no gel de síntese apresentaram volumes de microporos próximos ao valor teórico para a mordenita (0,21 m³/g). Foram encontrados valores para área específica BET maiores do que o teórico, porém, não foram observados níveis de mesoporosidade significativos para essas amostras. A amostra SM-0,30 apresentou área específica externa baixa, apesar de apresentar o maior volume de microporos e área específica BET.

Tabela 4.11: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
S-0	391	23,3	0,172	0,006
SM-0,30	429	11,4	0,196	0,002
SM-0,56	424	25,4	0,187	0,010
SM-0,84	416	22,1	0,185	0,005
SM-1,12	428	25,2	0,189	0,009
SM-1,40	412	20,0	0,184	0,002

Os resultados da análise textural das amostras sintetizadas na presença de negro de fumo estão apresentados na Tabela 4.12. Observa-se aumento na área específica externa e no volume de microporos para todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador, com destaque para a amostra SN-1,67, que apresentou maior área específica externa e volume de mesoporos. A amostra SN-5,71 apresentou baixa área específica BET e volume de microporos, o que pode indicar obstrução dos poros.

Tabela 4.12: Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Amostra	Área específica (m ² /g)		Volume específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa	Microporos	Mesoporos
S-0	391	23,3	0,172	0,006
SN-0,56	429	30,3	0,187	0,016
SN-1,67	408	52,5	0,166	0,040
SN-2,23	420	25,8	0,185	0,015
SN-3,43	419	28,5	0,183	0,016
SN-5,71	301	23,5	0,130	0,027

Pelos resultados apresentados, é possível detectar o aumento no volume de mesoporos para a maioria das amostras sintetizada em meio seco na presença dos direcionadores de mesoporosidade. No entanto, os níveis de mesoporosidade obtidos foram relativamente baixos. Os volumes de microporos encontrados foram menores do que o valor teórico para a mordenita (0,21 m³/g), mesmo para as amostras que apresentaram difratogramas de raios X típicos de uma mordenita com boa cristalinidade, porém, a maioria das amostras obtidas por síntese em meio seco apresentaram valores mais próximos ao teórico do que as amostras obtidas por síntese hidrotérmica.

4.2.3 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Os perfis de TPD/NH₃ apresentaram apenas um pico em aproximadamente 250 °C. Para todas as amostras obtidas por síntese seca, assim como para as hidrotérmicas, é possível observar que a dessorção de amônia iniciou-se em aproximadamente 150 °C e apresentou término em aproximadamente 450 °C. A maioria dos sítios ácidos observados encontra-se na região de baixa temperatura, sendo então considerados sítios ácidos fracos. Não foi observada a formação de picos referentes aos sítios ácidos fortes (acima de 320 °C). Algumas amostras

apresentaram pequenas elevações em temperaturas acima de 450 °C, o que pode indicar a decomposição de algum composto, como resquício de direcionador de mesoporosidade, por exemplo.

As curvas de dessorção a temperatura programada das amostras obtidas por síntese em meio seco na presença do carvão ativado estão representadas na Figura 4.17. Observa-se que todas as amostras apresentaram perfis variados, indicando que a distribuição de forças dos sítios ácidos foi influenciada pelo direcionador de mesoporosidade e pelo tempo de síntese. Não foi observada nenhuma tendência em relação à área dos picos de dessorção com a quantidade de direcionador utilizada ou com o tempo de síntese. A amostra SC-1-3D apresentou a maior área sob a curva de dessorção, porém, devido a erros experimentais, a dessorção foi finalizada antes de atingir a temperatura de 600 °C, não sendo possível refazer o experimento.

As amostras SC-2,01-5D, SC-2,01-10D, SC-15,07-3D, SC-15,07-5D e SC-15,07-10D, apresentaram elevações em temperaturas mais elevadas, sendo mais acentuada na última amostra. Tais elevações podem indicar a decomposição de componentes da amostra, que, provavelmente, são resquícios do direcionador de mesoporosidade não eliminados durante a calcinação. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram picos menos intensos de dessorção, indicando que o direcionador afeta a distribuição de forças ácidas.

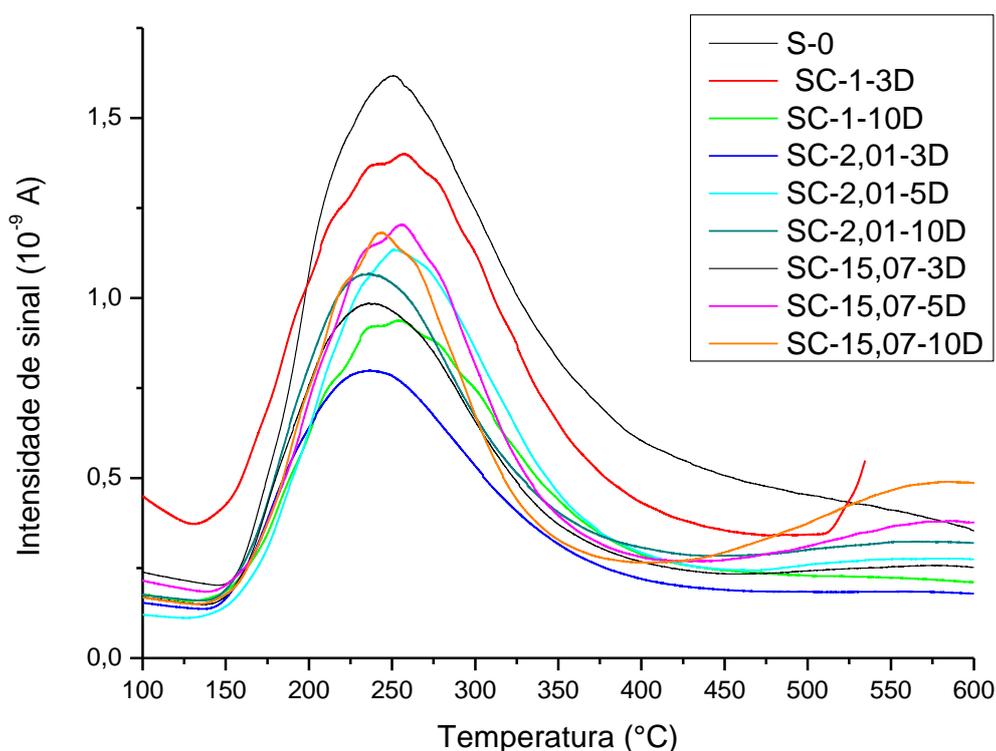


Figura 4.17: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

As curvas de dessorção obtidas para as amostras sintetizadas na presença de CMC estão representadas na Figura 4.18. Observa-se que todas as amostras apresentaram perfis variados, indicando que a distribuição de forças dos sítios ácidos foi influenciada pelo direcionador de mesoporosidade. Não foi observada nenhuma tendência em relação à área dos picos de dessorção com a quantidade de direcionador utilizada. Algumas amostras apresentaram elevações em temperaturas mais elevadas, discretas para as amostras SM-0,56 e SM-0,84 e bem perceptíveis para as amostras SM-0,30, SM-1,12 e SM-1,40, mostrando, assim como nos outros casos, a possibilidade de decomposição de componentes da amostra. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram menor quantidade de sítios ácidos do que a amostra padrão.

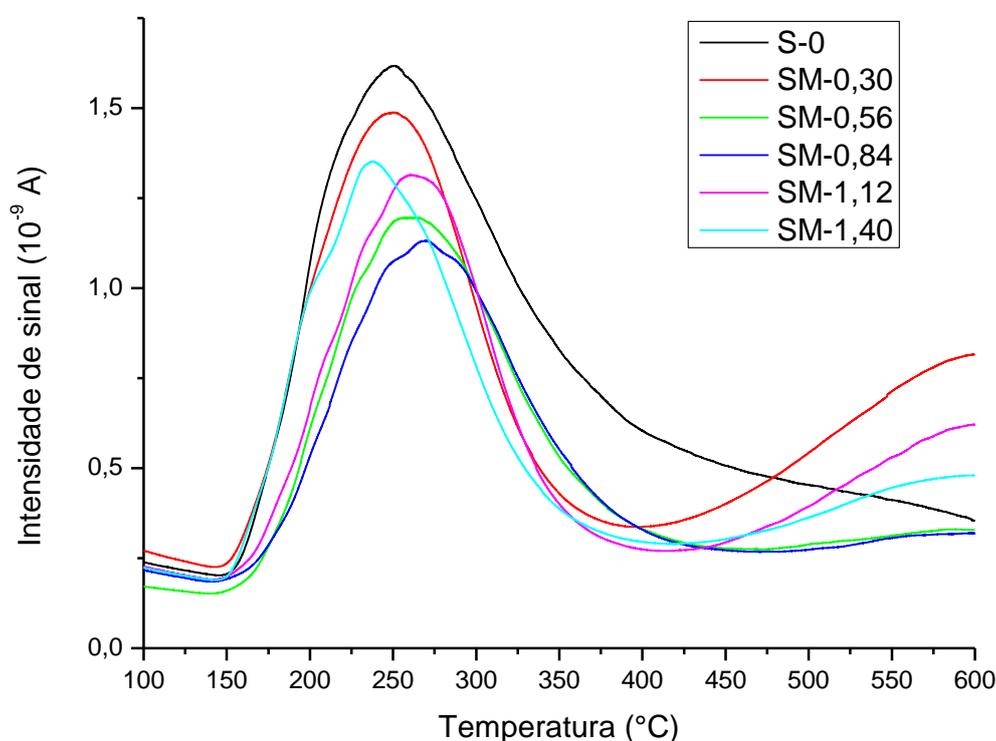


Figura 4.18: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Na Figura 4.19 estão representadas as curvas de dessorção obtidas para as amostras sintetizadas na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade. Todas as amostras apresentaram perfis variados, não sendo observada nenhuma relação entre a quantidade de direcionador de mesoporosidade e a área dos picos de adsorção. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram menor quantidade de sítios ácidos.

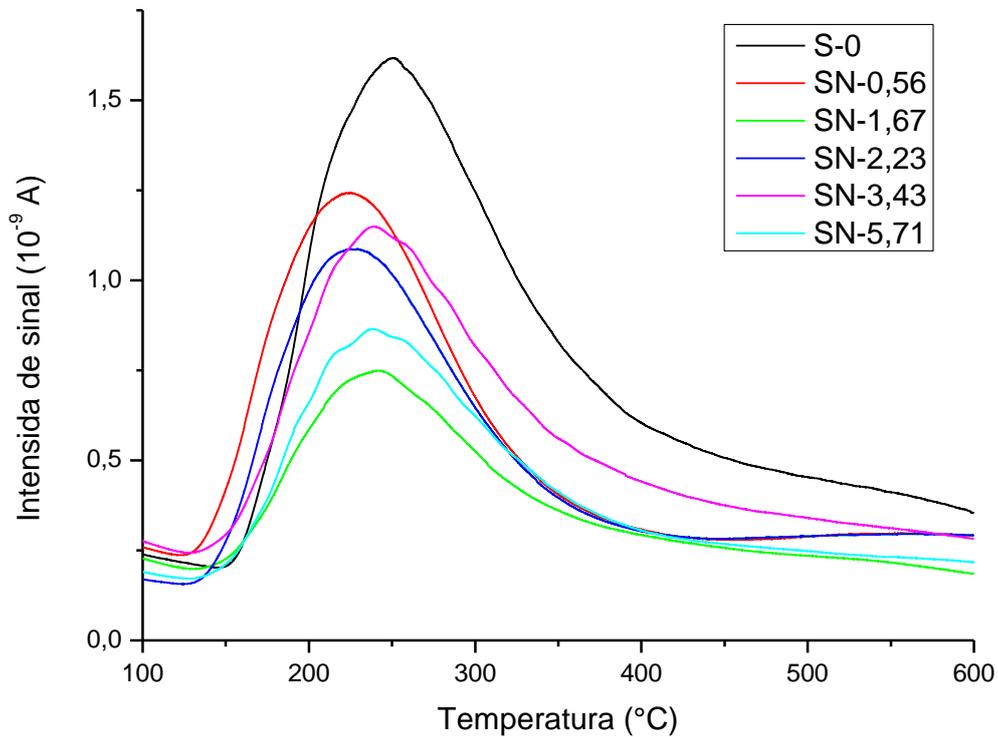


Figura 4.19: Distribuição das forças ácidas das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Os dados de acidez das amostras produzidas por síntese seca foram obtidos pela diferença entre as quantidades de NH_3 adsorvidas, e encontram-se na Tabela 4.13. A variação na acidez pode estar relacionada ao volume de mesoporo e microporos, ou pode ter sido influenciada pela composição global e de rede. Um aumento na acidez pode estar relacionado à maior acessibilidade aos centros ácidos. Observa-se que a acidez variou bastante, mas sem ser possível determinar um comportamento direto com a quantidade de direcionador usada. A maior acidez foi observada para a amostra SM-0,30. Para a maioria das amostras, o uso do direcionador de mesoporosidade aumentou a acidez, comparado à amostra padrão.

Tabela 4.13: Acidez das amostras produzidas através da síntese seca.

Amostra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3$)
S-0	1646
SC-1-3D	1827
SC-1-10D	1432
SC-2,01-3D	1146
SC-2,01-5D	1819
SC-2,01-10D	1864
SC-15,07-3D	2058
SC-15,07-5D	1815
SC-15,07-10D	2076
SM-0	1456
SM-0,30	2835
SM-0,56	1763
SM-0,84	1967
SM-1,12	2326
SM-1,40	2379
SN-0	1456
SN-0,56	1851
SN-1,67	1129
SN-2,23	1972
SN-3,43	1706
SN-5,71	1260

4.2.4 Teste Catalítico

As conversões obtidas pela reação com n-heptano pelas amostras produzidas por síntese em meio seco na presença do carvão ativado como direcionador de mesoporosidade estão representadas na Figura 4.20, e na Tabela 4.14 encontram-se as atividades iniciais e as taxas de desativação. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador apresentaram maior conversão e atividade inicial do que a amostra padrão.

Comparando as conversões e as atividades iniciais em relação ao tempo de síntese, observa-se que os maiores valores foram obtidos pelas amostras com tempo de síntese de 3 dias. Estas amostras também se mostraram altamente cristalinas e apresentaram volumes de microporos próximos ao valor teórico para a mordenita.

Para as amostras com razão de C/Si igual a 1, observa-se que a conversão diminuiu muito com o tempo de síntese, assim como a atividade inicial, enquanto para as amostras com razão igual a 2,01 as conversões aumentaram para as amostras com maior tempo de síntese, atingindo o máximo no tempo de 5 dias. Foi observado comportamento inverso para as amostras com razão C/Si igual a 15,07, sendo a maior conversão e atividade inicial obtidas para as amostras com 3 dias de síntese e a menor para as amostras com 5 dias, o que pode ser relacionado à acidez encontrada para essas amostras. A amostra SC-15,07-3D, mesmo apresentando a maior atividade inicial e não sendo a amostra com maior volume de mesoporo, apresenta uma taxa de desativação relativamente baixa, comparada às outras amostras.

Mantendo o tempo de síntese e analisando em relação à variação da quantidade de direcionador de mesoporosidade, para as amostras sintetizadas durante 3 dias, não é observado um comportamento linear entre a conversão e a quantidade de direcionador, visto

que a conversão foi alta para a amostra SC-1,00-3D, diminuindo muito para a amostra SC-2,01-3D e atingindo o valor máximo para a amostra SC-15,07-3D. Para as amostras sintetizadas durante 10 dias, observa-se que a conversão aumenta com o aumento da quantidade de direcionador de mesoporosidade. Para as amostras sintetizadas durante 5 dias, não é possível fazer uma análise da tendência de comportamento. A maior taxa de desativação foi encontrada para a amostra SC-1-3D, o que é justificado pelo menor volume de mesoporos e maior volume de microporos, que são facilmente desativados nesse tipo de reação.

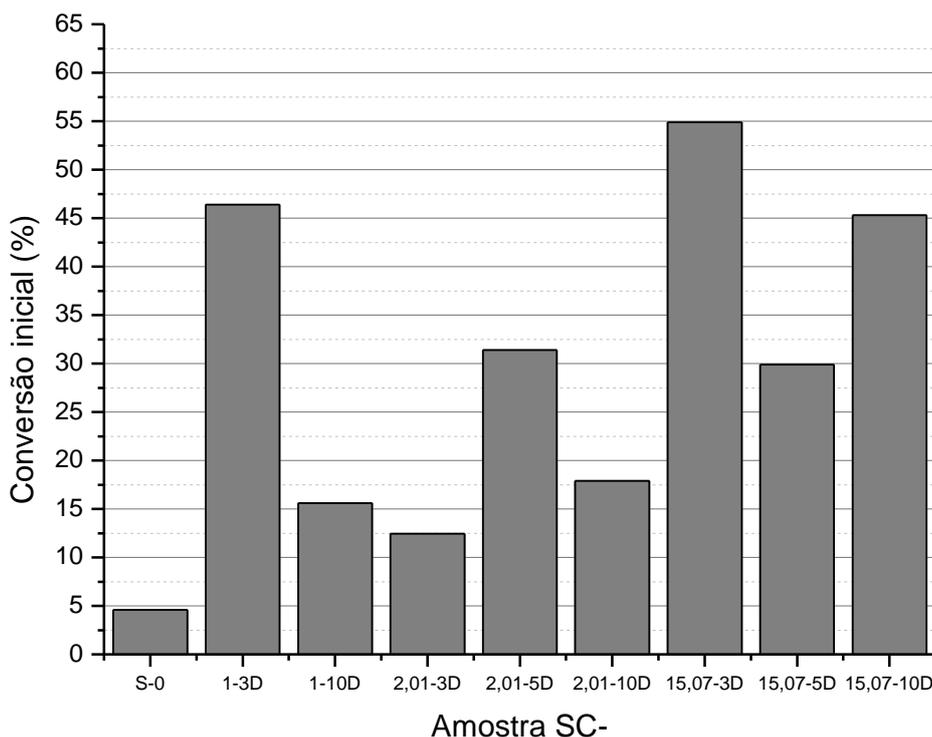


Figura 4.20: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.14: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio seco e na presença de carvão ativado.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g/min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
S-0	0,28	0,17
SC-1-3D	2,63	0,49
SC-1-10D	0,65	0,33
SC-2,01-3D	0,53	0,24
SC-2,01-5D	1,58	0,32
SC-2,01-10D	0,75	0,25
SC-15,07-3D	3,37	0,28
SC-15,07-5D	1,50	0,25
SC-15,07-10D	2,60	0,35

Para as amostras sintetizadas na presença do CMC como direcionador de mesoporosidade, as conversões obtidas pela reação com n-heptano encontram-se representadas na Figura 4.21, e as atividades iniciais e taxas de ativação na Tabela 4.15. Observa-se grande aumento da conversão e atividade inicial e diminuição da taxa de desativação em todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador, quando comparadas à amostra padrão. O aumento da quantidade de direcionador resultou no aumento da conversão para as amostras SM-0,30 e SM-0,56, porém, a partir da amostra SM-0,56, que obteve a maior conversão dentre todas as amostras deste trabalho, o aumento da quantidade de direcionador resultou em leve diminuição na conversão. Comportamento semelhante pode ser observado para a atividade inicial, que apresenta um máximo para a amostra SM-0,56, mesmo não sendo a amostra que apresenta maior acidez e, apesar do maior volume de mesoporos, essa amostra não apresentou a menor taxa de desativação.

As conversões obtidas para as amostras sintetizadas na presença do negro de fumo como direcionador de mesoporosidade estão representadas na Figura 4.22. As atividades iniciais e as taxas de ativação estão apresentadas na Tabela 4.16. Não é observada uma tendência entre o aumento da quantidade de direcionador de mesoporosidade e a conversão do n-heptano e a atividade inicial. O menor e o maior valor de conversão e atividade inicial, dentre as amostras produzidas na presença do direcionador, foram encontrados para amostras com quantidades de direcionador intermediárias, SN-1,67 e SN-2,23, respectivamente, o que pode ser justificado pela menor acidez encontrada na primeira amostra e a maior acidez encontrada para a segunda. A amostra SN-1,67 apresentou também menor taxa de desativação, o que pode ser justificado pelo maior volume de mesoporos encontrados, enquanto a amostra SN-2,23 é uma das que apresentou maior taxa de desativação, o que vai de acordo com a maior atividade inicial obtida, apesar de não ser a amostra com menor volume de mesoporos.

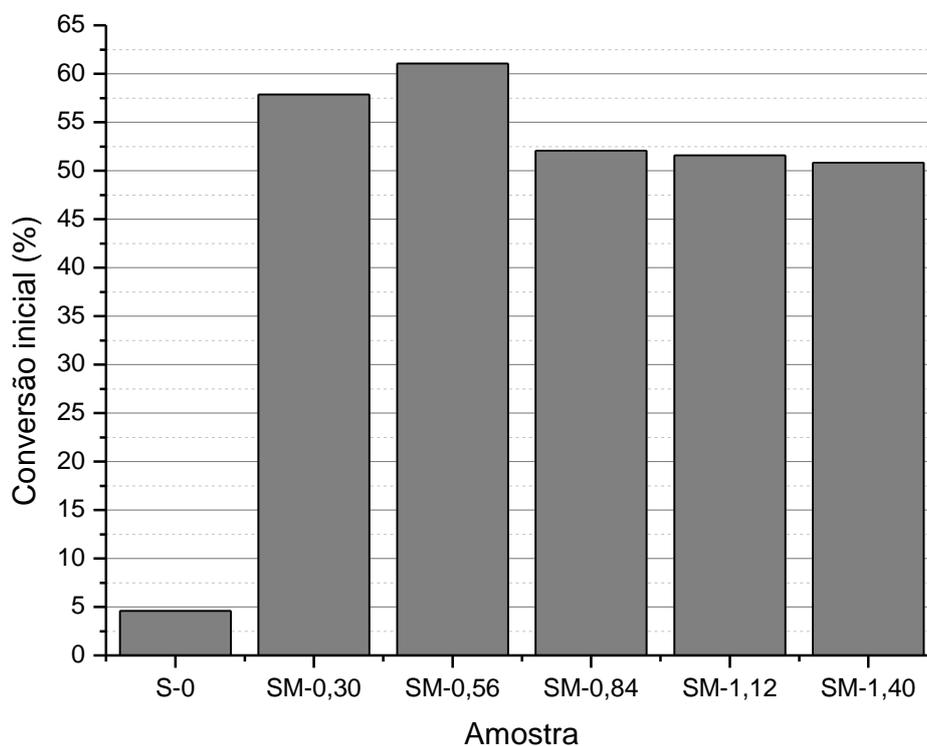


Figura 4.21: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.15: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio seco e na presença de CMC.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g/min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
S-0	0,28	0,17
SM-0,30	3,68	0,32
SM-0,56	3,90	0,30
SM-0,84	3,18	0,26
SM-1,12	3,03	0,22
SM-1,40	3,05	0,24

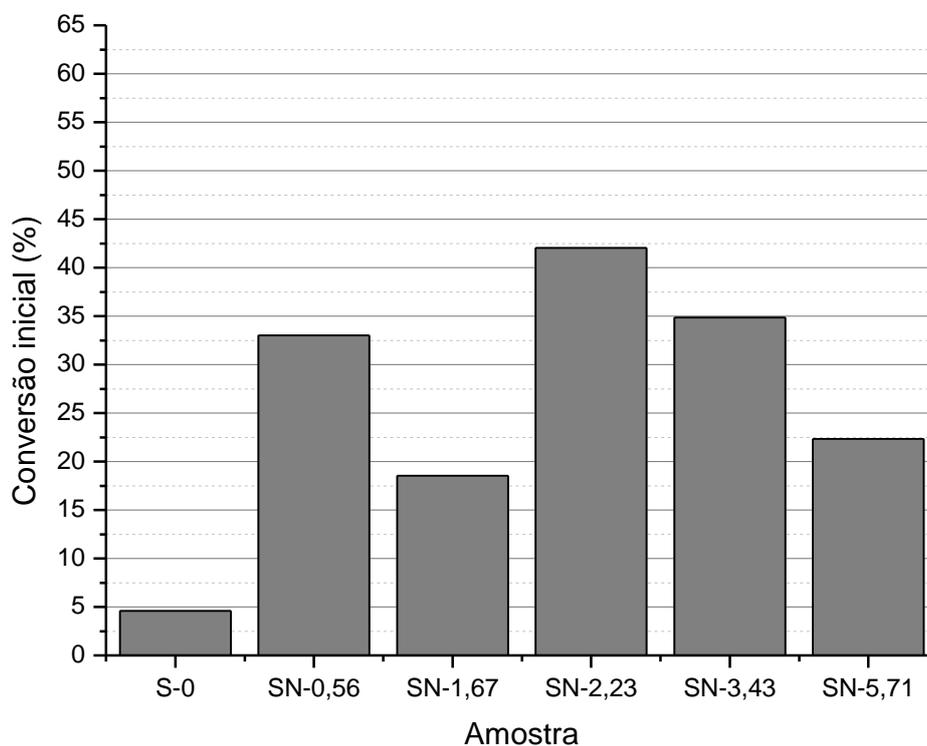


Figura 4.22: Conversão inicial, para o tempo espacial de 2 minutos, das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo como direcionador de mesoporosidade.

Tabela 4.16: Atividade inicial e taxa de desativação para a reação de craqueamento do n-heptano das amostras sintetizadas em meio seco e na presença de negro de fumo.

Amostra	Atividade inicial a 2 min de reação ($\mu\text{mol/g/min}$)	Taxa de desativação (Voorhies)
S-0	0,28	0,17
SN-0,56	1,72	0,12
SN-1,67	0,81	0,10
SN-2,23	2,30	0,36
SN-3,43	1,77	0,36
SN-5,71	1,10	0,33

De forma geral, analisando os resultados obtidos pelo teste catalítico, pode-se concluir que os níveis de mesoporosidade obtidos não foram significantes para influenciar na taxa de desativação. Porém, todas as amostras sintetizadas na presença de direcionadores apresentaram maior conversão e atividade inicial do que a amostra padrão. As amostras obtidas por síntese em meio seco apresentaram maiores conversões do que as obtidas por síntese em meio hidrotérmico.

CAPITULO V

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada a produção de mordenita mesoporosa por síntese direta, em meio hidrotérmico e seco, usando diferentes direcionadores de mesoporosidade. Pela análise por difratometria de raios X, foi indicada a formação da fase mordenita com alta cristalinidade para a maioria das amostras produzidas, porém não foi verificada relação entre a variação da cristalinidade e a quantidade de direcionador de mesoporosidade utilizada.

As propriedades texturais, especialmente o volume de mesoporos, melhoraram na maioria das amostras sintetizadas na presença do direcionador, quando comparadas à amostra padrão. A área específica BET e o volume de microporos se aproximaram aos valores teóricos para as amostras sintetizadas na presença do direcionador. Apesar do aumento no volume de mesoporos, os valores obtidos foram inferiores ao definido pela literatura para materiais mesoporosos.

As amostras apresentaram apenas um pico de adsorção de amônia nos perfis de TPD-NH₃, referentes aos sítios ácidos fracos. Todas as amostras sintetizadas na presença do direcionador de mesoporosidade apresentaram menor acidez do que a amostra padrão, o que indica menor quantidade de sítios ácidos, que pode ser ocasionado devido ao menor acesso aos sítios ácidos.

Todas as amostras, sintetizadas na presença dos direcionadores de mesoporosidade, apresentaram aumento na conversão inicial na reação com n-heptano e aumento na atividade inicial. Os níveis de mesoporosidade obtidos não foram significantes para influenciar na taxa de desativação, visto que os volumes de mesoporos obtidos foram inferiores ao valor teórico. As amostras sintetizadas em meio seco apresentaram maior conversão e atividade do que as sintetizadas em meio hidrotérmico.

Considerando a síntese em meio hidrotérmico, as amostras sintetizadas na presença do carvão ativado apresentaram maiores volumes de mesoporos e maiores conversões na reação com n-heptano do que as amostras sintetizadas na presença dos outros direcionadores de mesoporosidade. Enquanto para a síntese em meio seco, as amostras sintetizadas na presença do CMC, apesar de apresentarem menores volumes de mesoporos, apresentaram maiores conversões na reação com n-heptano e maior acidez do que as amostras sintetizadas com os outros direcionadores de mesoporosidade.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se a realização de testes catalíticos com triisopropilbenzeno, que é uma molécula maior e com mais problemas de acessibilidade, dessa forma será mais sensível à presença de mesoporos.
- Sugere-se a realização de testes para determinar a composição global e de rede das amostras, pois esses permitirão avaliar melhor as variações na acidez.
- Sugere-se a realização de experimentos usando direcionadores de mesoporosidade tipo “*soft templates*”.

CAPITULO VI

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. A.; MELO, F. C. L.; THIM, G. P. **Obtenção de Cerâmica Porosa a partir da Técnica de Conformação Direta com Amido Comercial**. Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica / ITA – CTA. 2001.

ALVES, I. C.; NASCIMENTO, T. L. P. M.; VELOSO, C. O.; ZOTIN, F. M. Z.; HENRIQUES, C. A. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554–1559, 2012.

AMORIM, A. A. P. **Caracterização Reológica Da Mistura De Carboximetilcelulose Com Amido De Milho E Avaliação Da Microestrutura Para Estudo De Viabilidade Em Aplicações Tecnológicas**. 70 f. Centro Universitario Estadual da Zona Oeste, 2012.

ARAÚJO, N. F. DE. **Estudo de variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. Dissertação (Mestrado), 77 f. Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.

ARNOLD, A.; HUNGER, M.; WEITKAMP, J. Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, n. 2-3, p. 205–213, 2004.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. New York, 1770 p., 2003.

AUGUSTINE, R. L.; **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**, Marcel Dekker, New Jersey, 1995.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Elsevier, Amsterdam, 2007.

BARRER, R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**, Academic Press, London, 360 p., 1982.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 373-380, 1951.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 771 p., 1974.

BURWELL, R. L. J. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 577–638, 1975.

BRUNAUER, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E.; On the theory of the van der Waals adsorption gases. **J. Am. Chem. Soc.** v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CAPUDI, M. **Produção de adsorventes microporosos empregando-se zeólita exaurida e amido**. Dissertação (Mestrado), 119 f. Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 221 p., v. 1, 2001.

CHEN, N. Y.; GARWOOD, W. E. Industrial applications of chape selective catalysis, **Catal. Rev. – Sci. Eng.** v. 28, p. 185, 1986.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts o Modern Catalysis and Kinetics**. 1. Ed. WILEY-VCH, Weinheim, 452 p., 2003.

CHRISTENSEN, C. H.; JOHANNSEN, K.; TÖRNQVIST, E.; SCMDIT, I.; TOPSØE, H.; CHRISTENSEN, C. H. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. **Catalysis today**, v. 128, p. 117–122, 2007.

CHUMBHALE, V. R.; CHANDWADKAR, A. J.; RAO, B. S. Characterization of siliceous mordenite obtained by direct synthesis or by dealumination. **Zeolites**, v. 12, n. 1, p. 63–69, 1992.

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, Whasington: Bureau of Mines, Information Circular 9140, 21p. 1987.

COELHO, D. D. B. et al. Misturas NR / SBR : Influência da Ordem de Adição dos Aditivos da Mistura e do Tipo de Carga sobre Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 3, p. 204–209, 2011.

CONDON, J. **Surface Area and porosity Determinations by Physisorption, measurements and Theory**. Journal of Chemical Information and Modeling. Elsevier. v. 53, n. 9, 297 p., 2013.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, **Chem. Rev.**, 95, n. 3, p. 559 - 614, 1995.

CORMA, A. From Microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chem. Rev.**, v. 97, n. 6, p. 2373–2419, 1997.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1–78, 2005.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K. **Heterogeneous catalysis and solid catalysts**. v. 1, p. 2-110, 2009.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. Electromagnetic Radiation Absorbed with Aeronautical Applications. **Revista de ciência & tecnologia**, v. 15, p. 33-42, 2000.

DONK, S. V. Adsorption, Diffusion and Reaction Studies of Hydrocarbons on Zeolite Catalysts. PdD Dissertation, Utrecht University, Netherlands, 2002.

DYER, A.; **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, John Wiley & Sons – University of Salford, Reino Unido, 1988.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; PERÉZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. Templating mesoporous zeolites. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 946–960, 2008.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Weinheim, Germany: v.1, 3865 p., 2008.

ESCOBAR, F. A. M.; BATISTA, M. S.; GONZÁLES, E. A. U. Desproporcionamento de tolueno sobre zeólitas tipo mordenita – atividade e seletividade na obtenção de xilenos.pdf. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 303–306, 2000.

FALAMAKI, et al. Zeolites 19, 2 p., 1987. In: FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. Tese (Doutorado), 108 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. Tese (Doutorado), 108 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FERNANDES, L. D. **Estudo sobre Catalisadores Bifuncionais na Reação de Hidroisomerização de n-Alcanos e de Etilbenzeno**. Tese (Doutorado) 193 f. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.

FERNÁNDEZ, V. T. **Preparación, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados preparados a partir de Lignina Kraft**. Tese (Doutorado), 68 f. Universitat Rovira i Virgili, 2006.

FILHO, C. R. **Obtenção de Zeólita β Mesoporosa por Síntese Direta**. Dissertação (Mestrado), 89 f. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2011.

FONSECA, M. J. DE O. **Estudo da hidrólise ácida com ácido clorídrico em água e etanol na qualidade da polpa de Eucalyptus spp. E Pinus spp. para aplicação na produção de papel de impressão e carboximetilcelulose (CMC)**. Dissertação (Mestrado), 130 f., Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, 2014.

GONÇALVES, A. A. S. **Craqueamento de Cicloexano sobre Zeólitas Ácidas: Atividade, Seletividade e Influência da Presença de Mesoporosidade**. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos Micro-Mesoestruturados Tipo Zeólita Zsm-5/Peneira Molecular Mcm-41 - Síntese E Estudo De Propriedades**. Dissertação (Mestrado), 130 f. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

GRECCO, S. T. F. .; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, ed. 2. Academic Press, London, 1982.

GROEN, J. C.; SANO, T.; MOULIJIN, J. A.; RAMÍREZ, J. P. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21–27, 2007.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 1–17, 2003.

GROEN, J. C.; MOULIJIN, J. A.; RAMÍREZ, J. P. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 2121–2131, 2006.

GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure, **Appl. Catal.** v. 54, p. 1-27, 1989.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; VALE, H., **Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A practical approach**. 2. ed. Mannheim, 520 p., 2005.

HU, D.; XIA, Q. H.; LU, X. H.; LUO, X. B.; LIU, Z. M. Synthesis of ultrafine zeolites by dry-gel conversion without any organic additive. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 12, p. 3553–3561, 2008.

HUDEC, P. et al. Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method—State-of-the-art. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 142, p. 1587–1594, 2002.

JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHIMIDT, I.; CARLSSON, A. Mesoporous zeolite single crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 29, p. 7116–7117, 2000.

JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 99–105, 1985.

LEI, G. D.; CARVILL, B. T.; SACHTLER, W. M. H. Single file diffusion in mordenite channels: neopentane conversion and H/D Exchange as catalytic probes. **Appl. Catal. A**, v. 142, p. 347-359, 1996.

LINEBACK, D. R. Textural of carbohydrate: rich foods as influenced by chemical reactions during processing. In: FENNEMA, O. R.; CHANG, W. H.; LII, C. Y. Role of chemistry in the quality of processed food. **Westport: Food & Nutrition Press**, p. 290-302, 1986.

LU, B.; OUMI, Y.; SANO, T. Convenient synthesis of large mordenite crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, n. 2, p. 521–526, 2006.

KERR, G. Forty years of zeolite research, 4^o **Seminário Brasileiro de Catálise – IBP**, p.1-15, 1989.

KIM, G. J.; AHN, W. S. Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites, **Zeolites**, vol. 11, n. 7, p. 745-750, 1991.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H., **Verified Synthesis of Zeolitic Material**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, p. 19-20, 2001.

LIU, Y.; ZHANG, W.; LIU, Z.; XU, S.; WANG, Y.; XIE, Z.; HAN, X.; BAO, X. Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structure by laser-hyperpolarized ¹²⁹Xe NMR. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 39, p. 15375–15381, 2008.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série: Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, v. 68, 37 p. 1994.

MACEDO, J. L. **Caracterização da Acidez de Zeólitas por Métodos Térmicos e Espectroscópicos**. Dissertação (Mestrado) 90 f. Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2003.

MACEDO, J. L. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise**. Tese (Doutorado) 119 f. Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2007.

MAJANO, G.; MINTOVA S.; OVSITE O.; MIHAILOVA B.; BEIN T. Zeolite Beta nanosized assemblies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 227–235, 2005.

MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OBERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, v.9, 3112 p., 2003.

MARTINS, A. F. et al. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. **Polímeros**, v. 12, n. 3, p. 147–152, 2002.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova**, v. Maio 2001, p. 25–34, 2001.

MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R.; NORMURA, M.; KIKUCHI, E. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase. **Topics in Catalysis**, v. 9, n. 1-2, p. 77–92, 1999.

MILTON, R. M. Zeolite Synthesis, OCCELLI, M. L., ROBSON, H. E. (Eds.), ACS Symposium Series, **American Chemical Society**, v. 398, Washington, 1989.

MINTOVA, S.; CEJKA, J. Chapter 9 – Micro/mesoporous composites. In: JIRÍ CEJKA, et al. (Ed.). **Studies in surface science and Catalysis**: Elsevier, v. 168, p. 301-326, 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MOUSHEY, D. L.; WANG, F.; SMIRNIOTIS, P. G.; *Synthesis and Characterization of Mesoporous Structures Using Carbon Particles*, **4th International FEZA Conference**, Paris, 2008.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A. E.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818–824, 2000.

OGURA, M.; ZHANG, Y.; ELANGO VAN, S. P.; OKUBO, T. Formation of ZMM-n: The composite materials having both natures of zeolites and mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 224–230, 2007.

OGURA, M. Towards realization of a micro- and mesoporous composite silicate catalyst. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 1, p. 16–27, 2008.

OLIVEIRA, A. M. DE. **Decomposição de NO em Cobre Suportado sobre Zeólitas**. Dissertação (Mestrado), 96 f. Escola de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

OLIVEIRA, C. R. **Adsorção-remoção de íons sulfatos e isopropilxantana em zeólita natural funcionalizada**. Dissertação (Mestrado), 161 f. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PALIK, E. S. Specific surface área measurements on ceramic powders. **Powder technology**, v. 18, n. 1., p. 45-48, 1977.

RABO, J. Zeolite Chemistry and Catalysis. **American Chemical Society**, Washington D. C., 1976.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. Zeólitas naturais. **Rochas e Minerais Industriais - CETEM**. 2. ed. 2008.

RIBEIRO, F. R.; ALVAREZ, C.; HENRIQUES, C.; LEMOS, F.; LOPES, J. M.; RIBEIRO, M. F. Structure-activity relationship in zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 96, n. 3, p. 245-270, 1995.

ROZANSKA, X.; VAN SANTEN, R. A. Reaction Mechanisms in Zeolite Catalysis. **ChemInform**, v. 35, n. 26, p. 49, 2004.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. Dissertação (Mestrado), 124 f. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SCHNEIDER, P.; HUDEC, P.; SOLCOVA, O. Pore-volume and surface area in microporous-mesoporous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 491-496, 2008.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27-28, n. 1/2, p. 65-78, 2007.

SHIOKAWA, K.; ITO, M.; ITABASHI, K. Crystal structure of synthetic mordenites. **Zeolites**, v. 9, n. 3, p. 170-176, 1989.

SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER, T. Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite A single-crystal X-ray study. **American Mineralogist**, v. 89, n. 2-3, p. 421-431, 2004.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY: An Introduction**. Chapman & Hall. 3. ed. London, 2005.

SZOSTAK, R. **Handbook of Molecular Sieves**. Eds Van Nostrand Reinhold, New York, 557 p. 1992.

TAO, H.; LI, C.; REN, J.; WANG, Y.; LU, G. Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 7, p. 1820-1827, 2011.

THOMAS, J.M. Solid acid catalysts. **Scientific American**, v. 226, p. 112-118, n. 4, 1992.

THOMPSON, R. W.; ROBSON, K. P. H. Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis. **Verifield Syntheses of Zeolitic Materials**, Elsevier, p. 21-23, 2001.

TRIANAFYLLIDIS, K. S. et al. Structural, compositional and acidic characteristics of nanosized amorphous or partially crystalline ZSM-5 zeolite-based materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, n. 1-2, p. 89-100, 2004.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação E Otimização Do Uso De Zeólitas No Tratamento Terciário**. Dissertação (Mestrado), 71 p. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VALDÉS, M. G., PÉREZ-CORDOVES, A. I., DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeólita-based materials in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25 p. 24-30, 2006.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

WANG, L.; YIN, C.; SHAN, Z.; LIU, S.; DU, Y.; XIAO, F. S. Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, n. 1-3, p. 126–130, 2009.

WANG, Z.; DORNATH, P. CHANG, C. C. CHEN, H. FAN, W. Confined synthesis of three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted zeolites with tunable morphology and Si/Al ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 8–16, 2013.

WANG, Q. et al. Synthesis of mesoporous ZSM-5 catalysts using different mesogenous templates and their application in methanol conversion fo enhanced catalyst lifespan. **RSC Advances**, v. 4, p. 21479-21491, 2014.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. **Journal of Materials Chemistry**.1. ed. New York, 564 p., 1999.

WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. Zeolites and ordered porous solids: Fundamental and applications. **Structural Chemistry and Properties of Zeolites**. FEZA. Ch.1. 2011.

XU, W.; DONG, J.; LI, J.; LI, J.; WU, F. A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5. **Journal of Chemical Society - Chemical Communications**, p. 755–756, 1990.

ZHANG, Y.; OKUBO, T.; OGURA, M. Synthesis of mesoporous aluminosilicate with zeolitic characteristics using vapor phase transport. **Chem Commun (Camb)**, n. 21, p. 2719–2720, 2005.

ZHANG, B.; SEAN A. D.; STEPHEN, M. Starch gel templating of spongelike macroporous silicate monoliths and mesoporous films. **Chem. Mater.** v. 14, n. 3, p. 1369–1375. 2002.

ZHOU, J.; HUA, Z.; LIU, Z.; WU, W.; ZHU, Y., SHI, J. Direct synthetic strategy of mesoporous ZSM-5 zeolites by using conventional block copolymer templates and the improved catalytic properties. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 287–291, 2011.

ZHU, H.; LIU, Z.; KONG, D.; WANG, Y.; YUAN, X.; XIE, Z. Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 432–438, 2009.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A

A. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO

No apêndice A encontram-se as isotermas obtidas pela análise de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo equipamento ASAP. As linhas contínuas são referentes à adsorção e as linhas pontilhadas à dessorção.

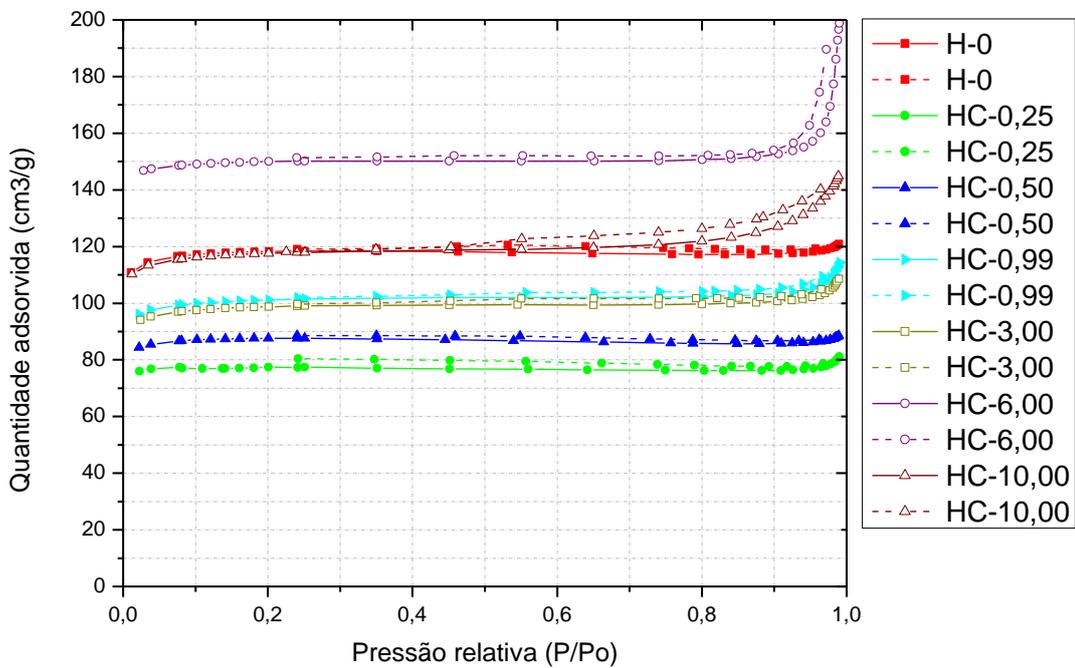


Figura 7.1: Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado.

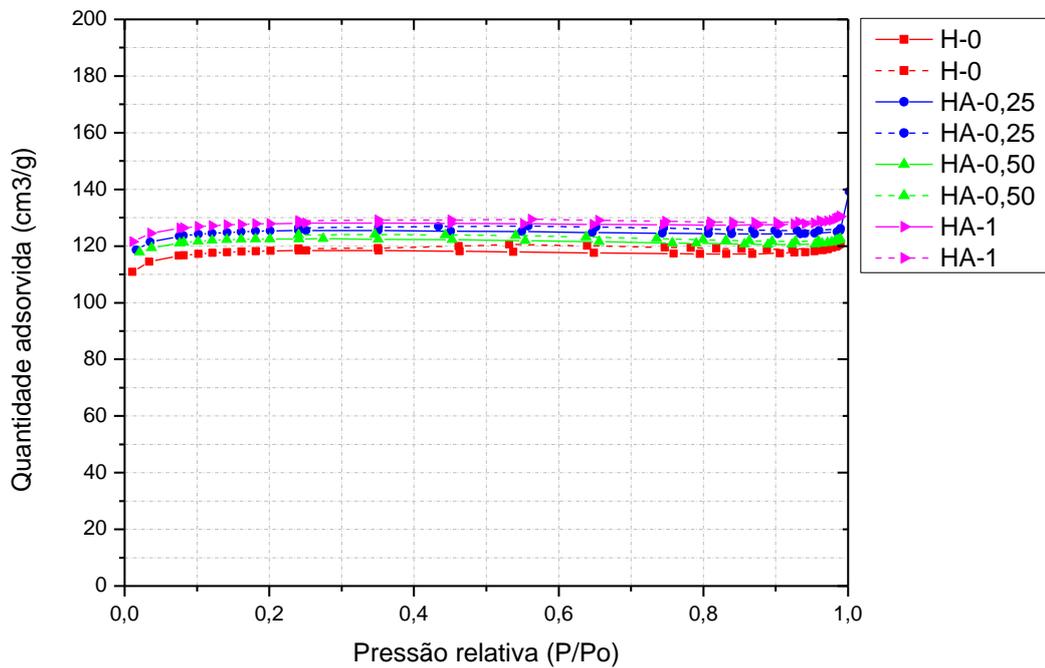


Figura 7.2: Isothermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido.

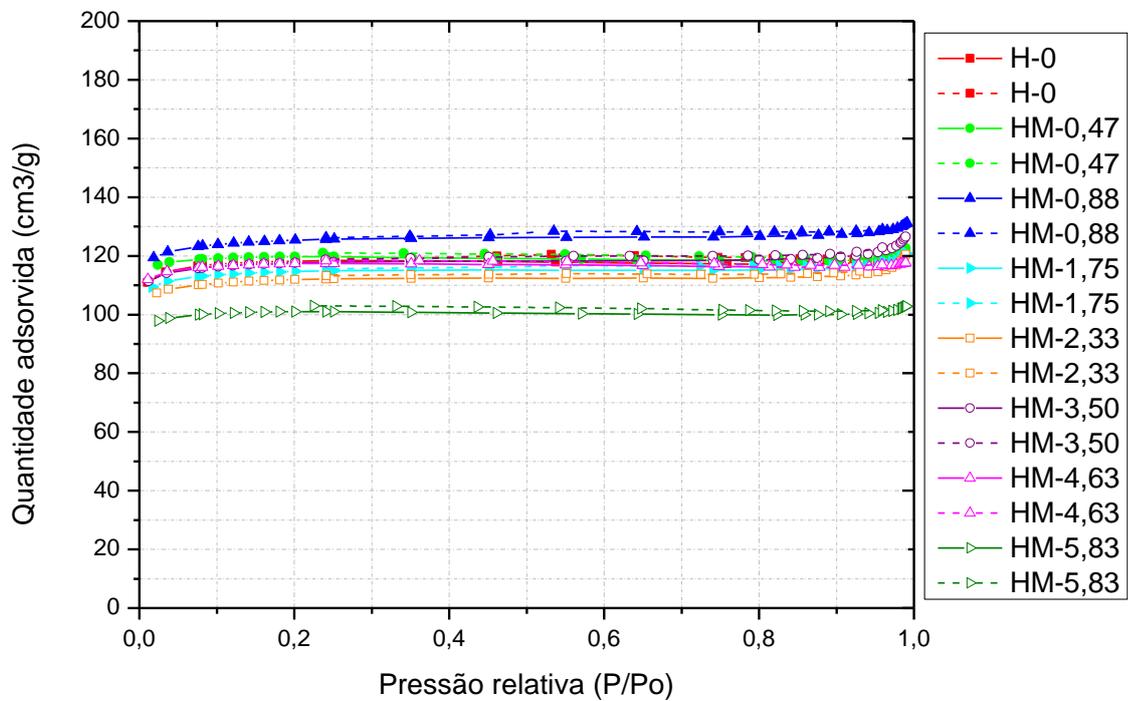


Figura 7.3: Isothermas de adsorção e dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC.

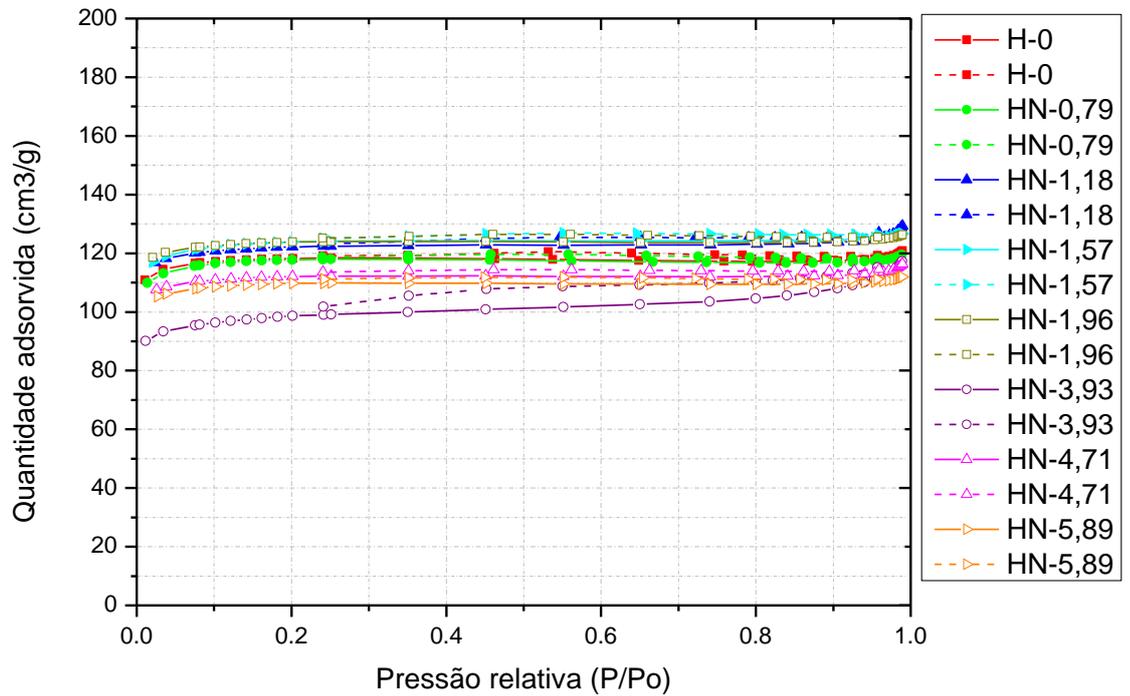


Figura 7.4: Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo.

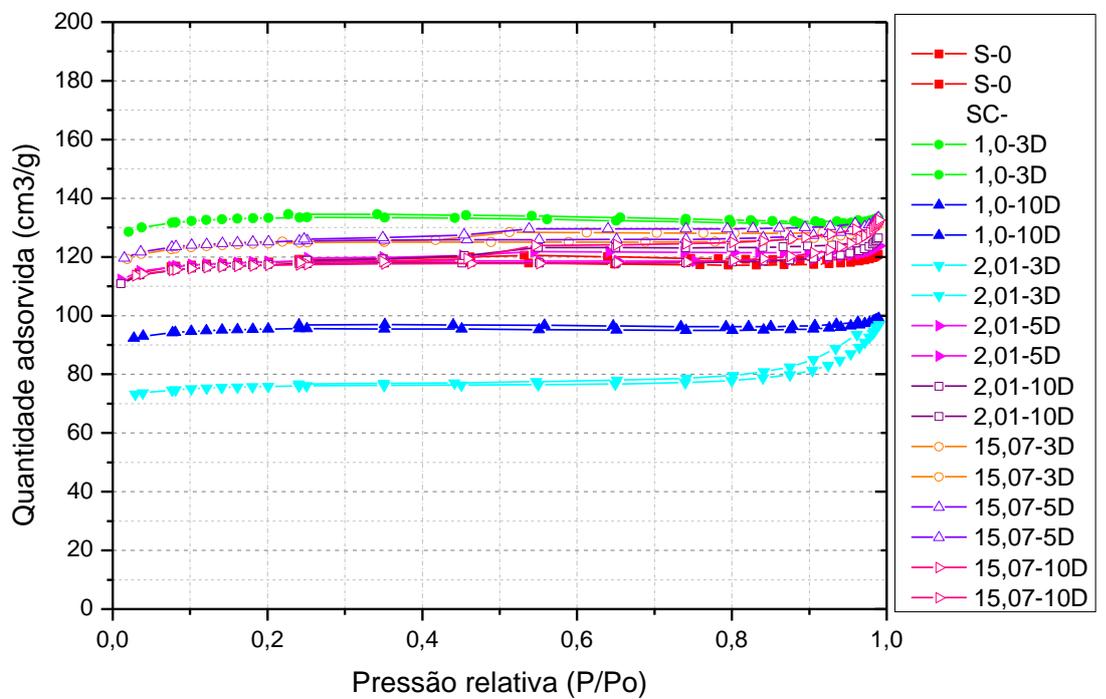


Figura 7.5: Isotermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado.

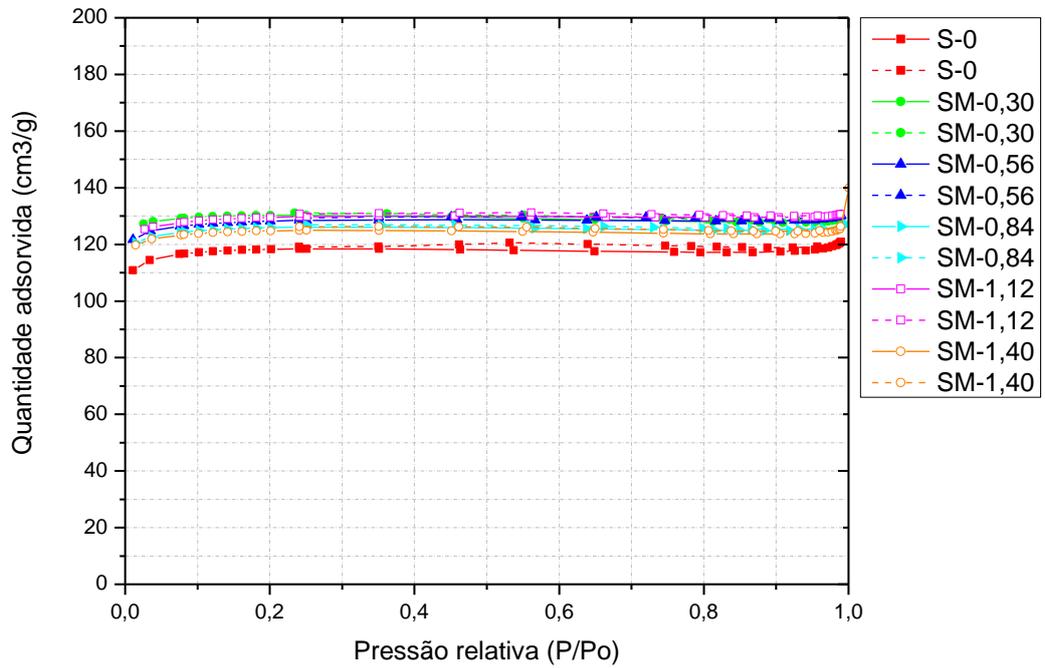


Figura 7.6: Isothermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC.

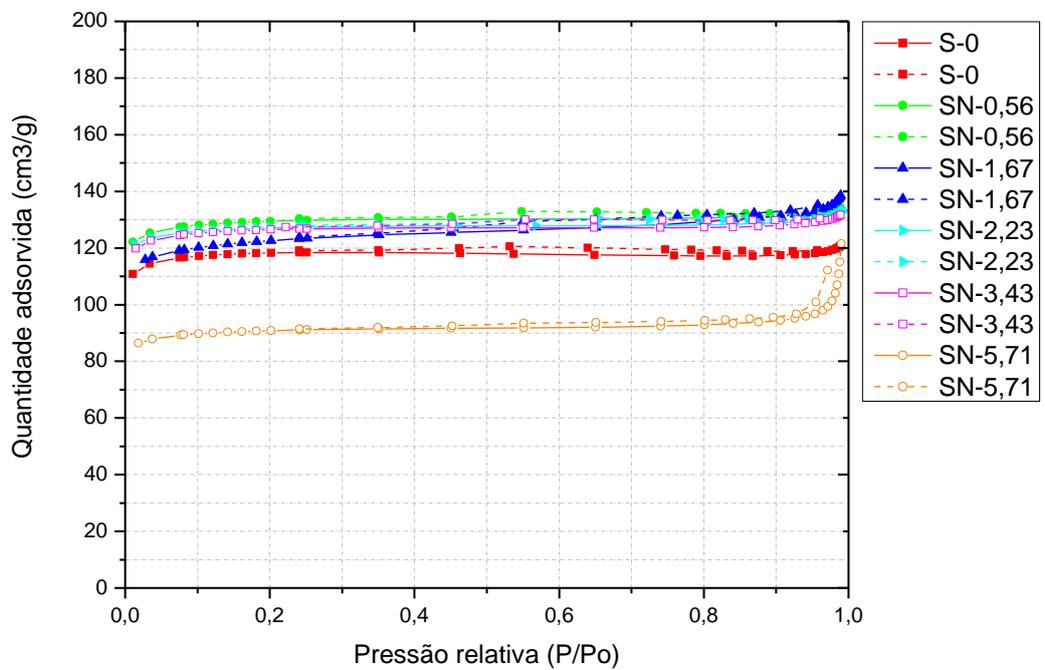


Figura 7.7: Isothermas de adsorção/dessorção das amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo.

APÊNDICE B

B. CONVERSÃO DE N-HEPTANO EM FUNÇÃO DO TEMPO

No apêndice B encontram-se gráficos da conversão em função do tempo (minuto), obtidos através da reação com n-heptano.

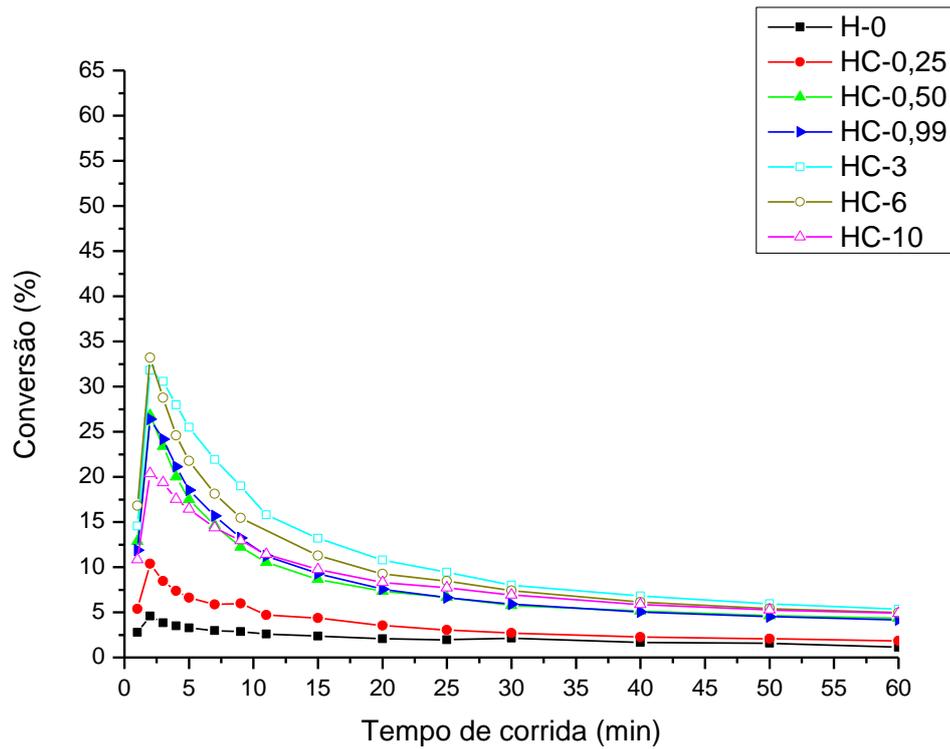


Figura 7.8: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado.

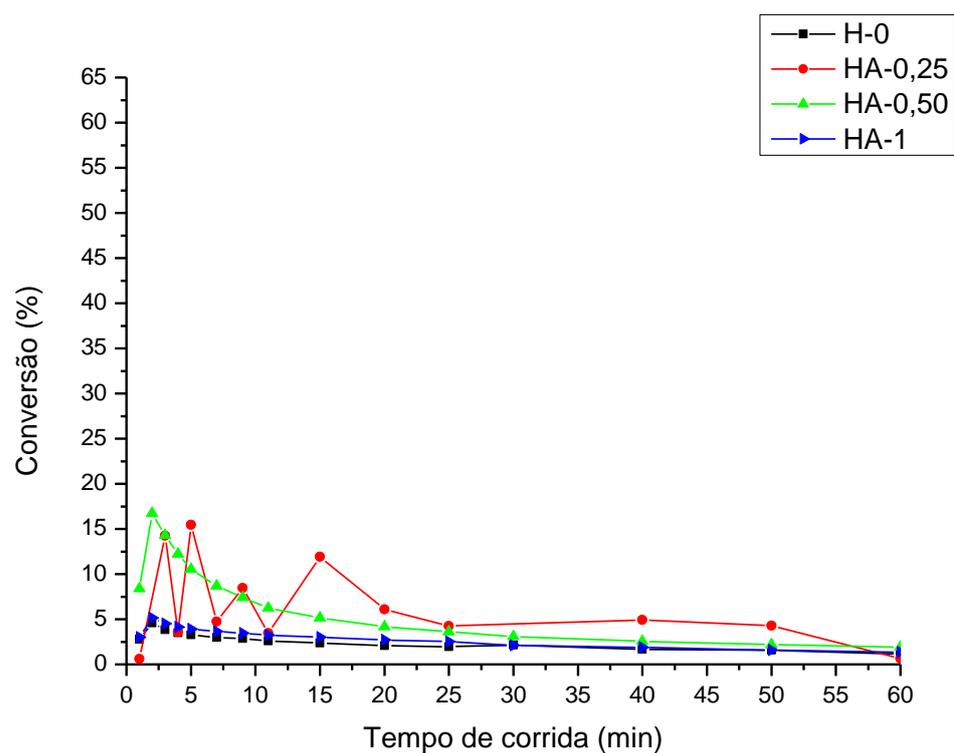


Figura 7.9: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido.

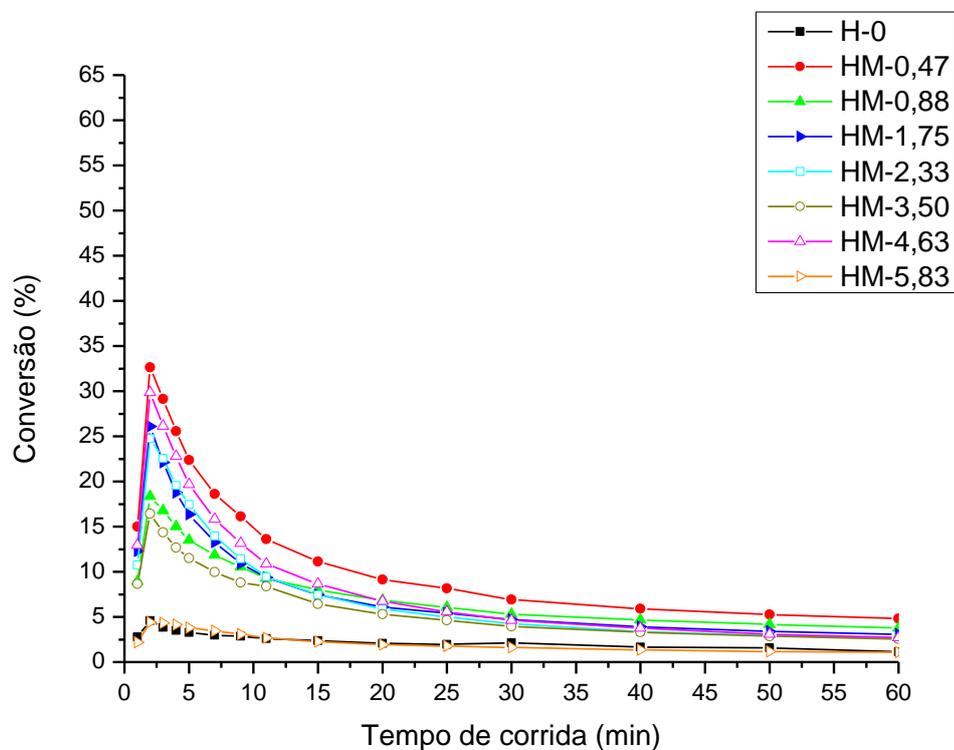


Figura 7.10: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC.

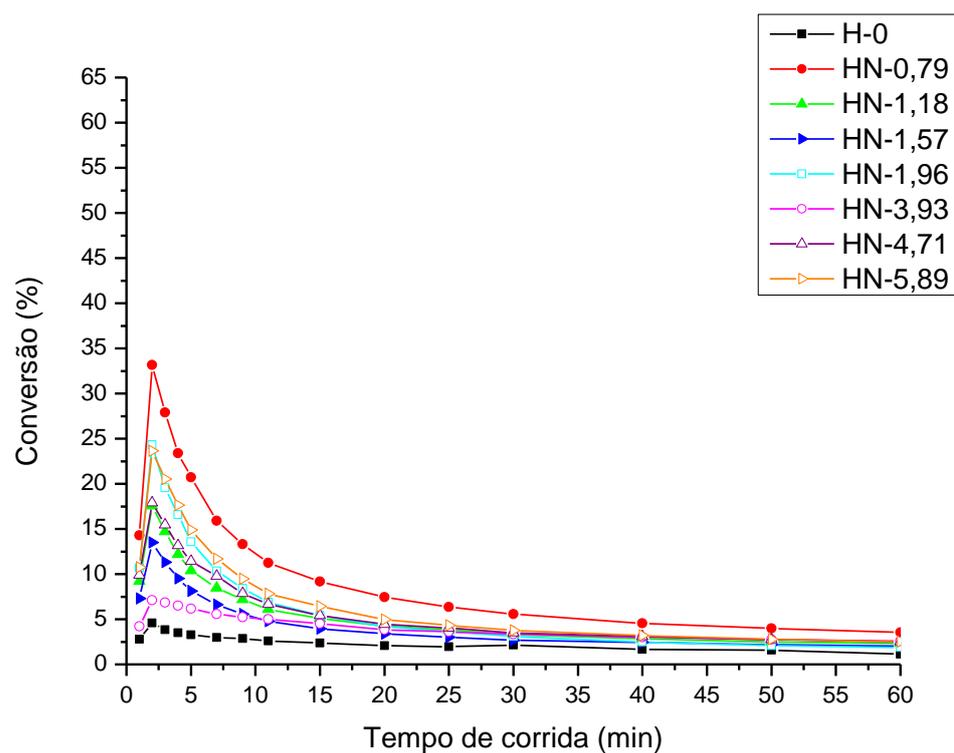


Figura 7.11: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de negro de fumo.

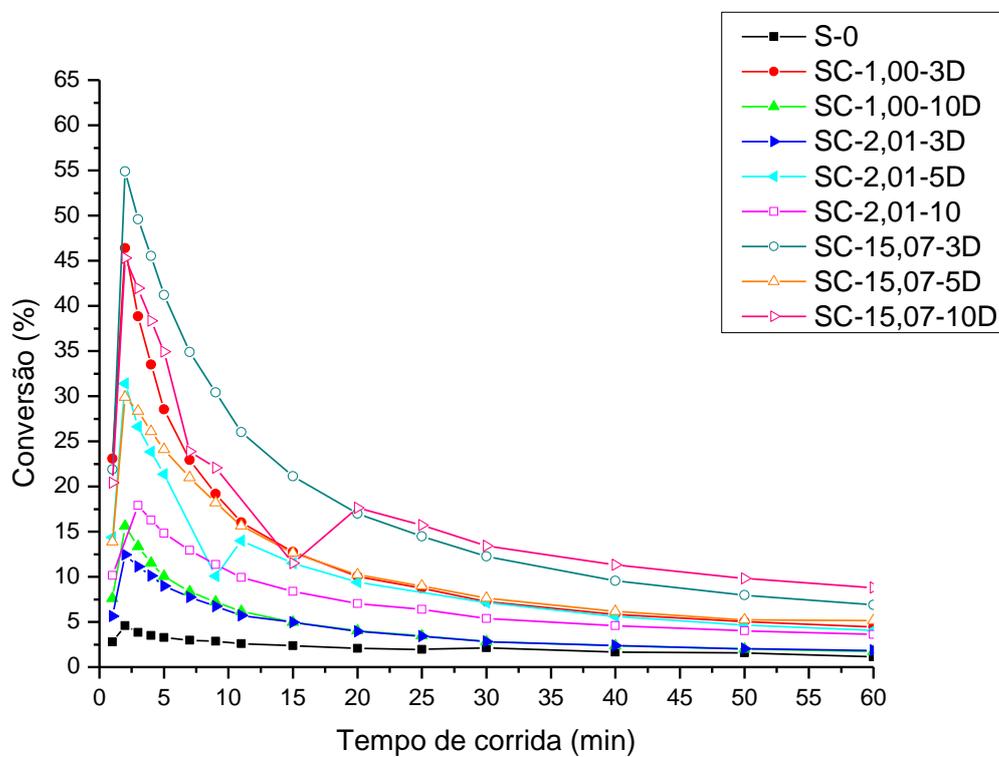


Figura 7.12: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado.

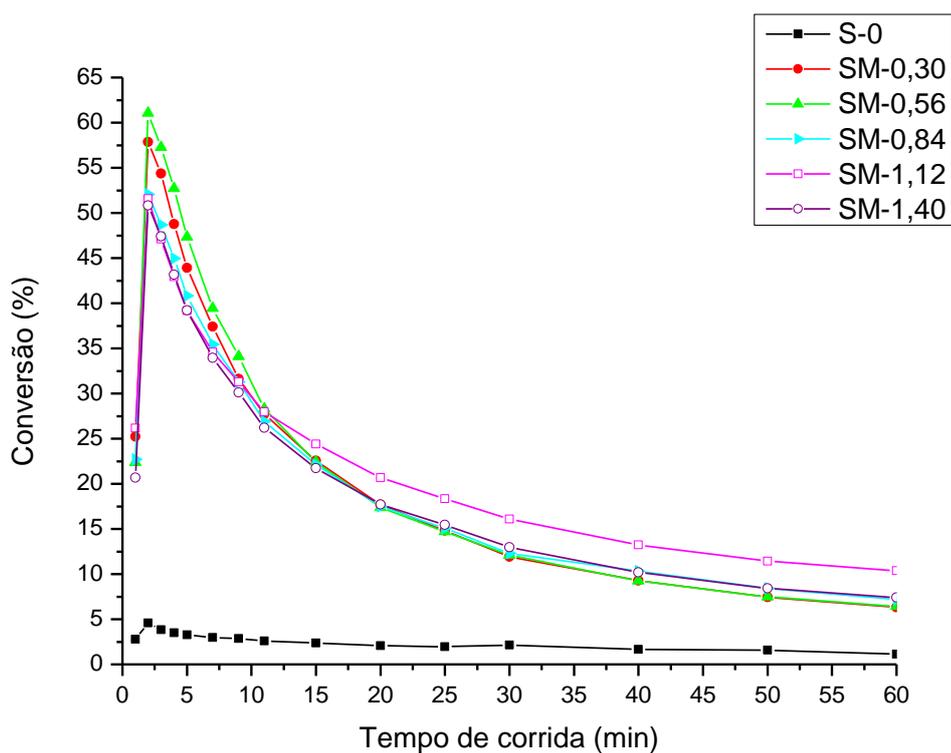


Figura 7.13: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC.

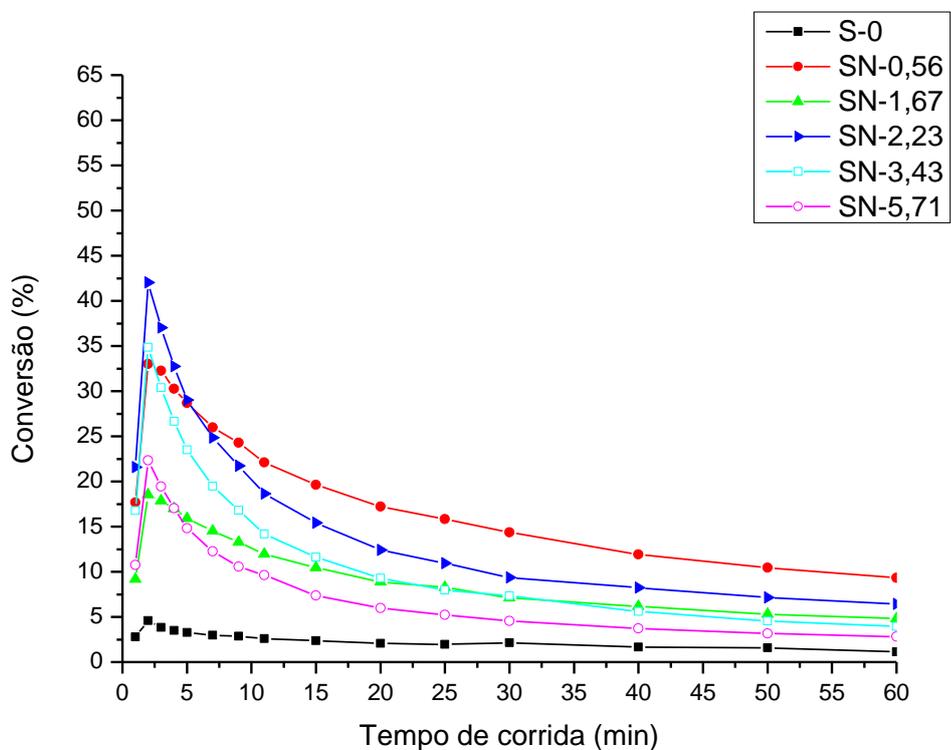


Figura 7.14: Conversão para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo.

APÊNDICE C

C. GRÁFICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA TAXA DE DESATIVAÇÃO

No apêndice C encontram-se gráficos de $\ln(x)$ em função do tempo (minuto) e de $\ln(x)$ em função de $\ln(t)$, para a determinação da taxa de desativação.

Para a determinação da taxa de desativação foi empregada a equação de Voorhies, Equação C.1:

$$x = A \cdot t^{-n} \quad (\text{C.1})$$

Sendo: A = atividade

t = tempo de corrida

n = taxa de desativação.

Os gráficos foram elaborados usando a relação apresentada na Equação C.2, sendo a taxa de desativação (n) o coeficiente angular:

$$\ln(x) = \ln(A) - n \cdot \ln(t) \quad (\text{C.2})$$

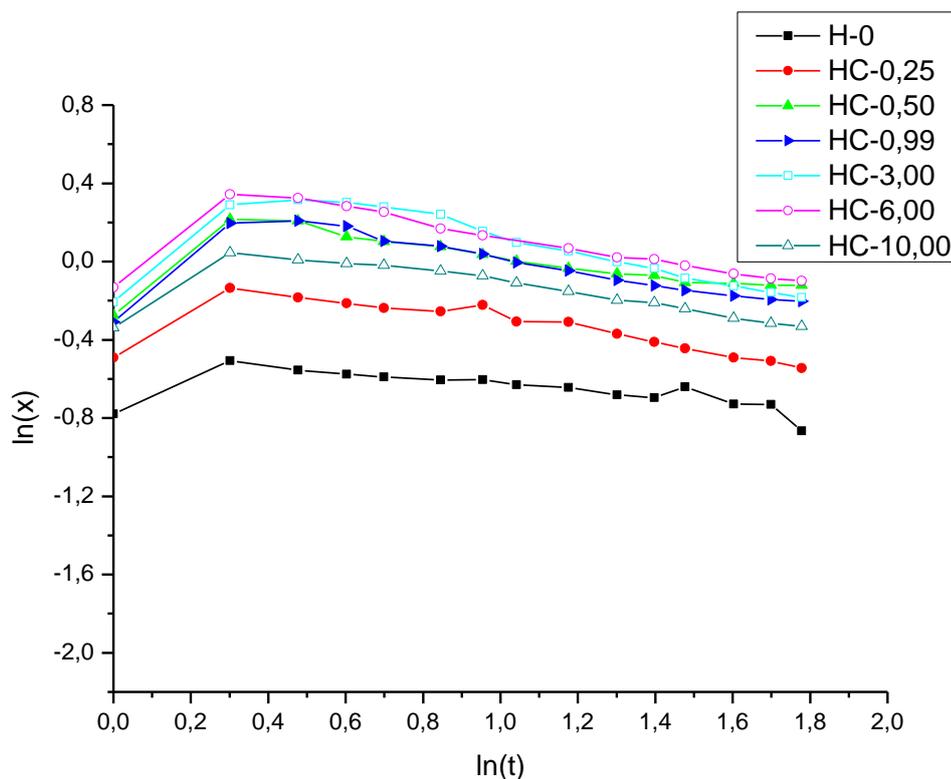


Figura 7.15: $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de carvão ativado

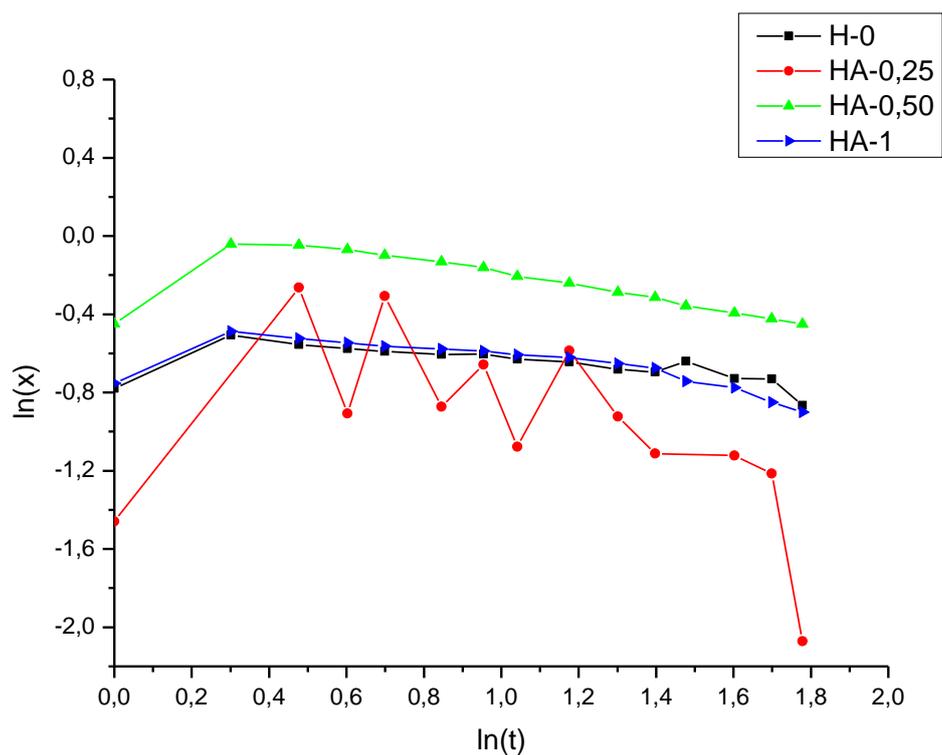


Figura 7.16: $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de amido

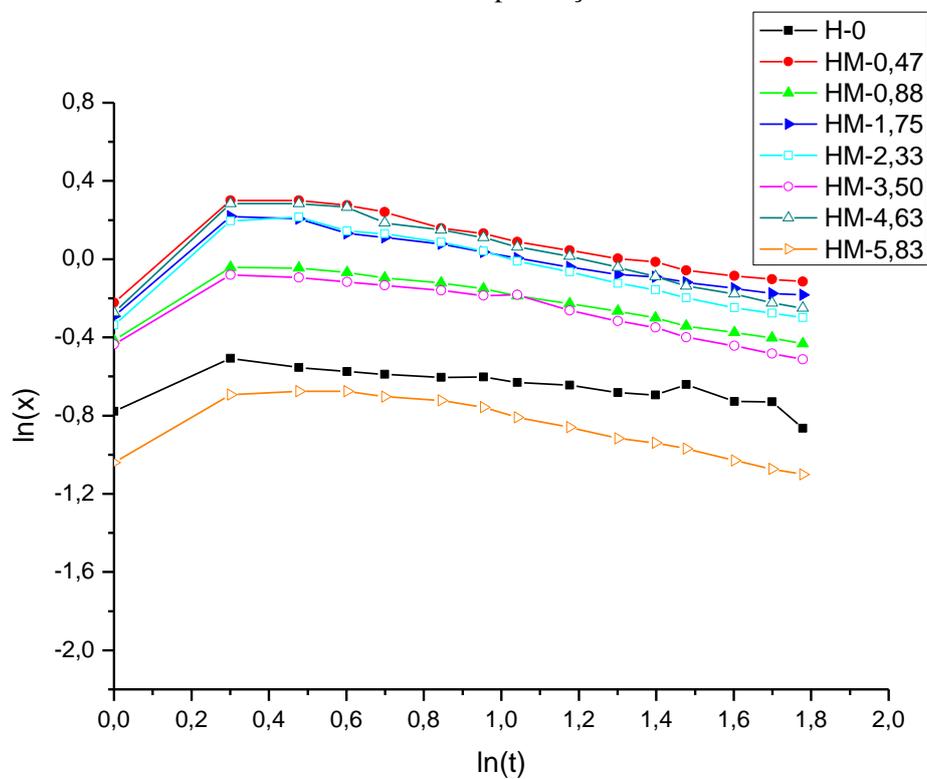


Figura 7.17: $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese hidrotérmica na presença de CMC.

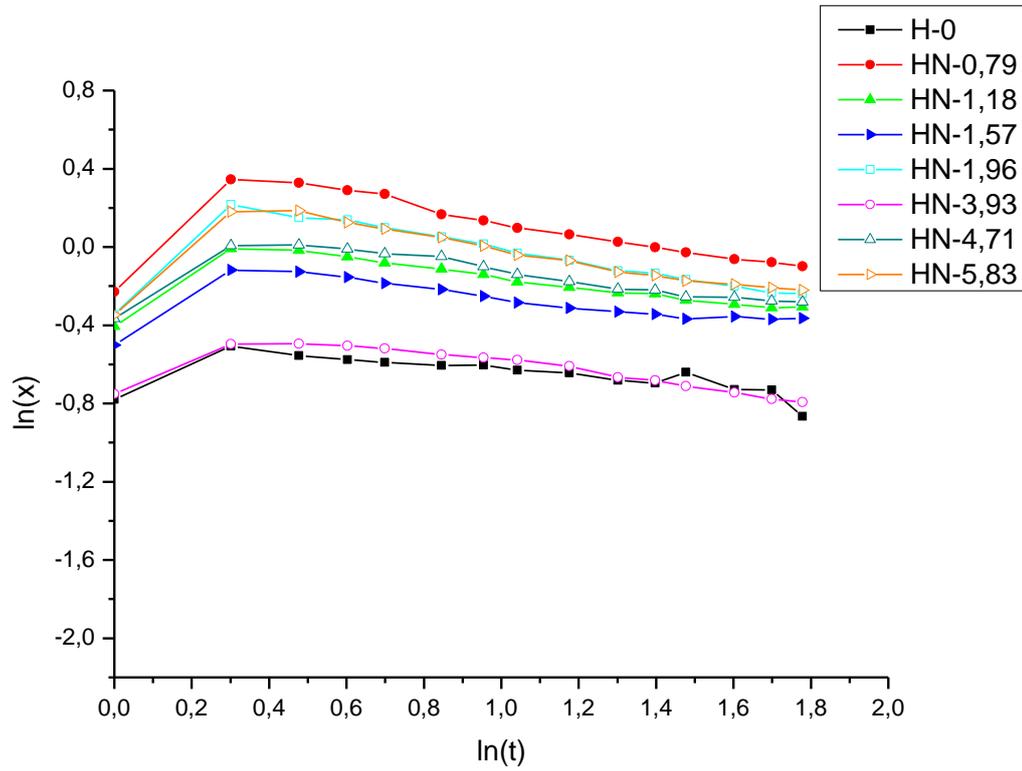


Figura 7.18: $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado.

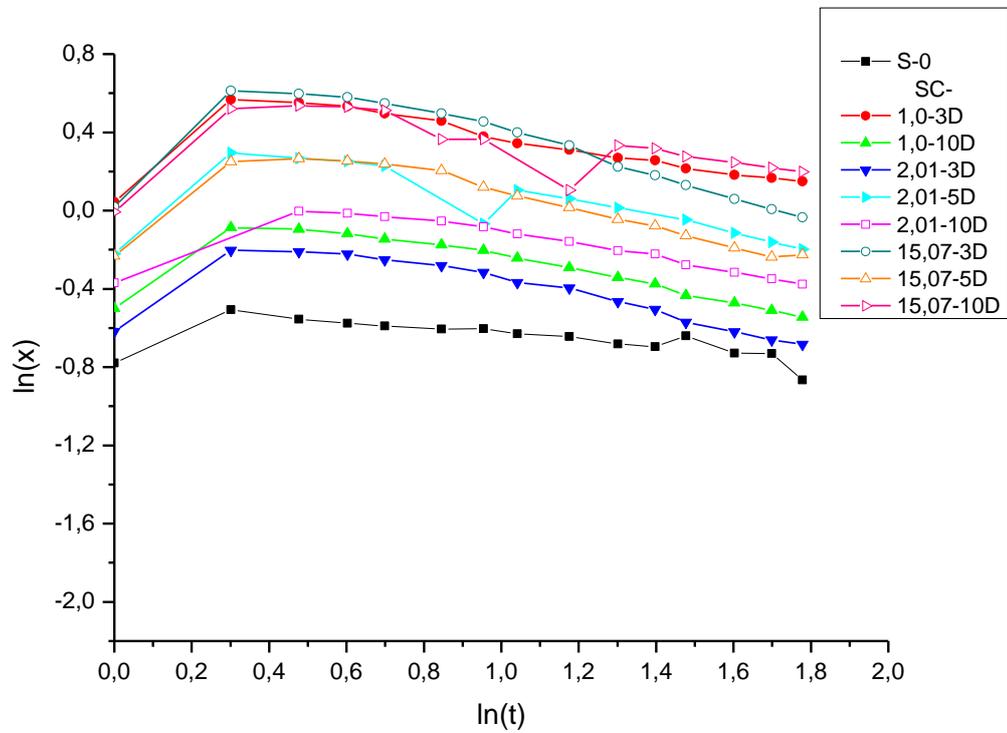


Figura 7.19: $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de carvão ativado.

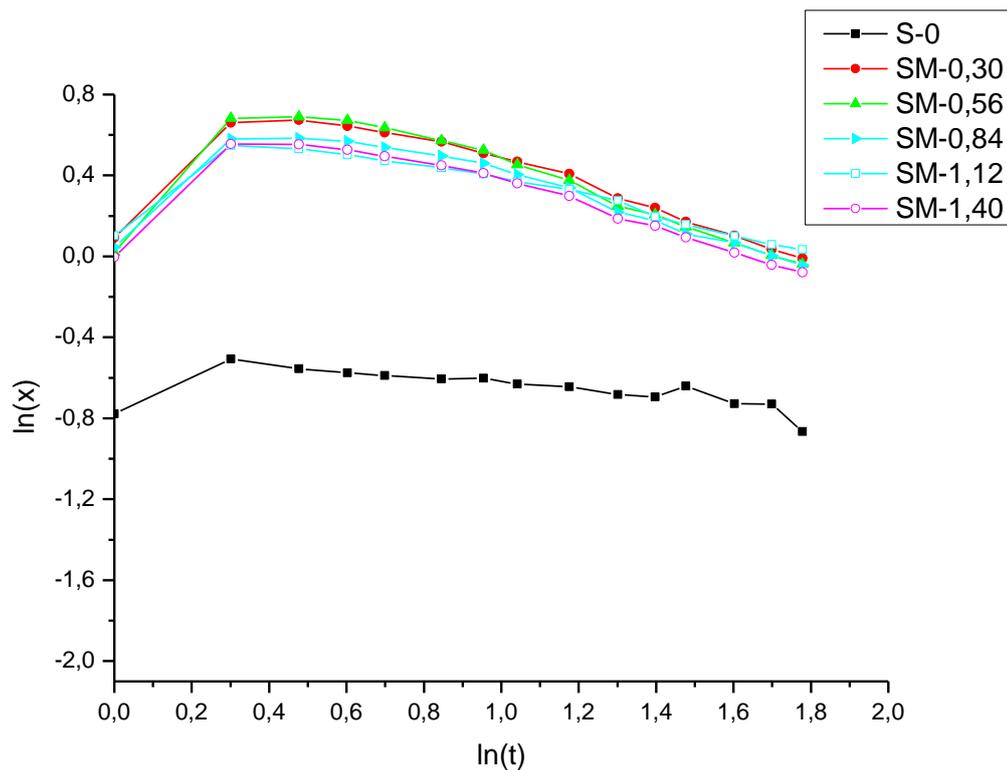


Figura 7.20: $\ln(x) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de CMC.

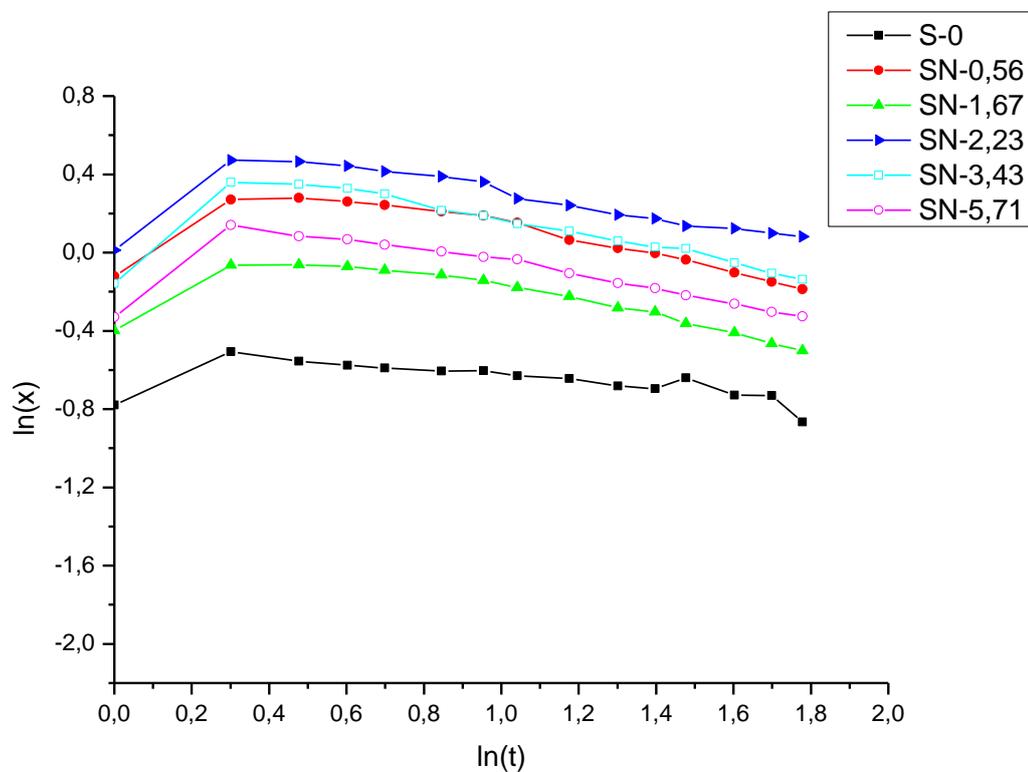


Figura 7.21: $\ln(t) \times \ln(x)$ para a reação do n-heptano com as amostras obtidas por síntese seca na presença de negro de fumo.